

**Umsetzungen
von Alkyliden-triphenyl-phosphoranen
mit Halogenverbindungen**

von
Horst Dornauer
aus Nürnberg

1968

Umsetzungen
von Alkyliden- α -phenylphosphoranen
mit Halogenalkylen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ergebnisse der Untersuchung

Umsetzungen von Alkyliden-triphenyl-phosphoranen mit Halogenverbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von

Horst Dornauer

aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 1.2.1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W.Haupt
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J.Bestmann
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G.Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Bestmann danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit und die ständige Unterstützung durch wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1966 bis Oktober 1967 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung	1
1. Triphenylphosphinalkylene und ihre Umsetzungen mit Halogenverbindungen	2
1.1. Reaktionen, die unter Umylidierung verlaufen	
1.1.1. Umsetzungen mit Alkylhalogeniden	3
1.1.2. C Acylierung von Phosphinalkylenen	5
1.2. Reaktionen, die unter α Eliminierung und anschlieÙendem Hofmann Abbau verlaufen	
1.2.1. Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit α Bromketonen	7
1.3. Reaktionen, die unter γ Eliminierung verlaufen	
1.3.1. Umsetzung von Triphenylphosphin-(α carboäthoxy)alkylenen mit Säurechloriden	8
1.4. Intramolekulare RingschluÙreaktionen	
1.4.1. C Alkylierungen, die unter RingschluÙen verlaufen	10

E i g e n e A r b e i t e n

2. Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit Halogenestern	
2.1. Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Brom bzw. Jodcarbonsäureestern	
2.1.1. Bildung von α, β ungesättigten Estern	13
2.1.2. Eigenschaften der dargestellten Verbindungen und Strukturbeweis	15
2.1.3. Mögliche Reaktionsmechanismen der Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Brom bzw. Jodcarbonsäureestern	17

2.1.4. Prüfung des Reaktionsablaufes mit physikalisch-chemischen Methoden	20
2.1.5. Auftreten von cis-trans Isomerie beim Hofmann Abbau von Phosphoniumsalzen und Phosphinalkylenen	31
2.1.6. Einflußmöglichkeiten auf die Bildung der cis-trans Isomeren und Überprüfung der Faktoren	39
2.2. Umsetzungen von Triphenylphosphinalkylenen mit Chloressigsäureestern	
2.2.1. Eine einfache Darstellungsmethode von Cyclopropan _{1,2,3} ,tricarbonsäuretrialkylestern	43
2.2.2. Übersicht über die durchgeführten Reaktionen und Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen	43
2.2.3. Reaktionsmechanismus	45
2.3. Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Trifluoressigsäureestern	
2.3.1. Bildung von Trifluormethylvinyl-äthern	51
2.3.2. Dargestellte Verbindungen und deren Eigenschaften	52
2.3.3. Reaktionsmechanismus	53
3. Reaktionen mit α Halogenthioäthern	
3.1. Umsetzungen von α Halogensulfiden mit Basen	
3.1.1. Einige Reaktionen der α Halogenthioäther mit schwachen und starken Basen	54
3.1.2. Umsetzungen von α Halogenthioäthern mit Phosphinalkylenen	58
3.1.2.1. Präparative Befunde	59
3.1.2.2. Eine neue Methode zur Darstellung substituierter Vinyl-thioäther	61

3.1.2.3. Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Alkylidentriphenylphosphoranen mit α Halogenthioäthern	62
3.1.3. Andere Methoden zur Darstellung substituierter Vinylthioäther	72
4. Experimenteller Teil	75
5. Zusammenfassung	107

Einleitung

Aus Arbeiten von H.J.Bestmann und Mitarbeitern ist bekannt, daß Alkyliden-triphenyl-phosphorane mit Halogenverbindungen eine Reihe von Reaktionen eingehen können.

Diese Umsetzungen verlaufen entweder unter Umylidierung, Umylidierung mit nachfolgendem Hofmann Abbau oder unter γ Eliminierung.

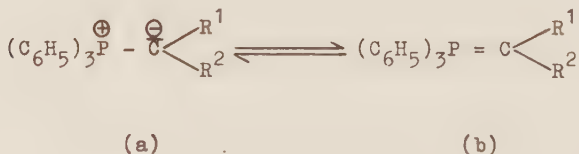
In der vorliegenden Arbeit werden im ersten Teil die Umsetzungen von Triphenylphosphinalkylenen mit α Halogencarbonsäureestern behandelt. Insbesondere werden Aussagen über den Verlauf der Reaktionen gemacht und über die Stereochemie der entstehenden Produkte berichtet.

Im zweiten Teil wird die Reaktion der Phosphinalkylene mit α Halogenthioäthern untersucht. In beiden Fällen ergeben sich neue Synthesewege chemisch interessanter Verbindungsklassen.

1. Triphenylphosphinalkylene und ihre Reaktionen mit Halogenverbindungen.

Allgemeines

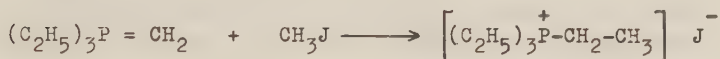
Die von H. Staudinger und J. Meyer ¹⁾ im Jahre 1919 aufgefunde Stoffklasse der Phosphinalkylene erlangte in der präparativen organischen Chemie dank ihrer Vielfältigkeit im chemischen Verhalten eine hervorragende Bedeutung. Die Synthese dieser Verbindungen gelingt aus den entsprechenden quartären Phosphoniumsalzen durch Entzug des zum Phosphoratom α ständigen Protons mittels Basen. Die Stärke der zur Deprotonisierung nötigen Base ist dabei von der Acidität des Triphenylphosphoniumhalogenids abhängig. Als säurebindende Mittel kommen Natriumamid, Lithiumphenyl, Natriumalkoholat und Dimethylsulfoxid mit NaH zur Anwendung. Der zurückbleibende Rest, das Phosphinalkylene, vermag sich durch Mesomerie zwischen der Ylid-(a) und der Ylenform (b) zu stabilisieren. Dies ist möglich, da der Phosphor als Element der zweiten Achterperiode befähigt ist seine äußere Elektronenschale zum Dezett auf-zuweiten.



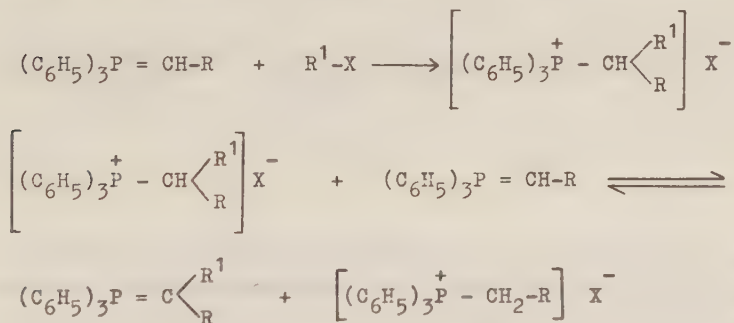
1) H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919)

1.1.1. Umsetzungen mit Alkylhalogeniden.

G.Wittig und M.Rieber ²⁾ zeigten, daß Triäthylphosphinmethylen mit Methyljodid unter Bildung von Tetraäthylphosphoniumjodid reagiert.



Bei Umsetzungen von Alkylhalogeniden mit Triphenylphosphinalkylenen, die Liganden mit -I Effekt besitzen verläuft die Reaktion weiter. Die zunächst entstehenden Phosphoniumsalze reagieren als starke Säuren sofort mit den Ausgangsyliden zu substituierten Phosphinalkylenen und Phosphoniumsalzen. Es bildet sich jeweils ein Gleichgewicht, dessen Lage von den Resten R und R¹ abhängig ist.

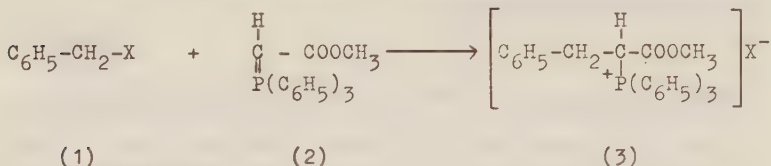


Diese Gleichgewichtsreaktion von ihrem Entdecker H.J. Bestmann als intermolekulare Umylidierung ³⁾ bezeichnet, wurde bei vielen Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit Halogenverbindungen zur Synthese neuer Verbindungen ausgenützt.

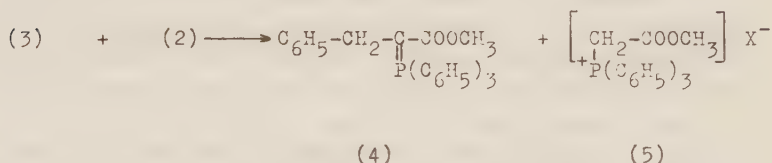
2) G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949)

3) H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)

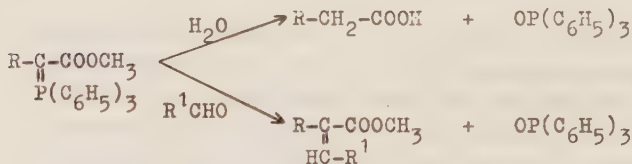
Setzt man beispielsweise Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen⁴(2) mit Benzylhalogeniden (1) um,so bildet sich zunächst das Phosphoniumsalz (3).



Durch die Benzylgruppe wird (3) zu einer starken Säure³); es reagiert deshalb sofort mit einem zweiten Molekül des Ausgangylids (2) unter Umylidierung zum C alkylierten Phosphinalkylen (4) und dem Phosphoniumsalz (5).



Durch Hydrolyse bzw.Wittig Reaktion lassen sich aus diesen substituierten Carbomethoxy-triphenylphosphoranen die verschiedensten Carbonsäureester bzw. Carbonsäuren erhalten.

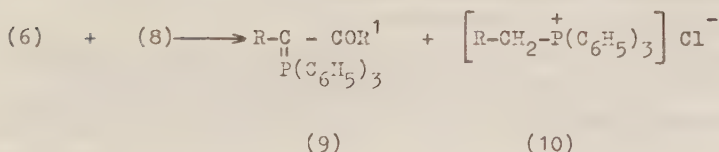
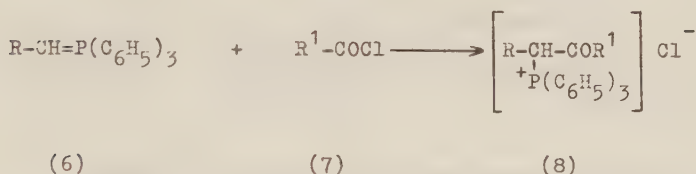


4) O.Isler,Helv.Chim.Acta 40,1242 (1957)

1.1.2. C Acylierung von Phosphinalkylenen

Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Säurehalogeniden ^{5,6)}

Die Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Säurechloriden verläuft analog der Reaktion mit Alkylhalogeniden.



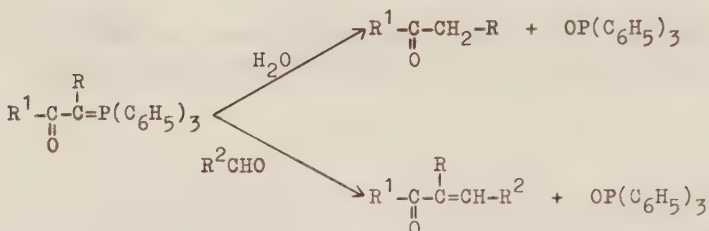
Aus einem Molekül (6) und einem Molekül (7) bildet sich zunächst das Phosponiumsalz (8), dessen α -ständiges Wasserstoffatom durch den -I Effekt der benachbarten Carbonylgruppe stark acidifiziert ist. (8) reagiert deswegen sofort mit einem zweiten Molekül des Ylids (6) unter Umylidierung zum Triphenylphosphin-acyl-alkylen (9) und dem Phosponiumsalz (10).

Die präparative Bedeutung dieser acylierten Phosphinalkylene

5) H.J.Bestmann, Tetrahed. Letters 1960, 7

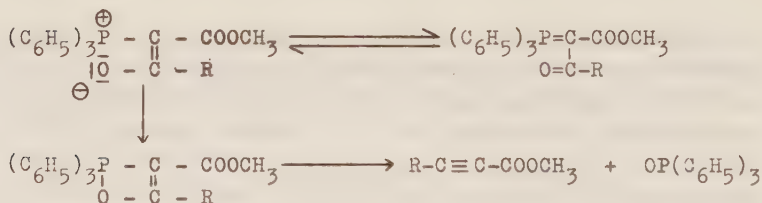
6) H.J.Bestmann u. B.Arnason, Tetrahed Letters 1961, 455

besteht in der Möglichkeit durch Hydrolyse Ketone und bei Reaktionen mit Aldehyden α verzweigte α, β ungesättigte Ketone darzustellen.



Durch thermische Zersetzung der Acyl-alkylentriphenylphosphorane entstehen unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid Acetylenverbindungen.^{7,8)}

Werden beispielsweise Triphenylphosphin-acylcarbomethoxymethylene auf 220 °C erhitzt, entstehen ohne Bildung von Nebenprodukten substituierte Propiolsäureester und Triphenylphosphinoxid.



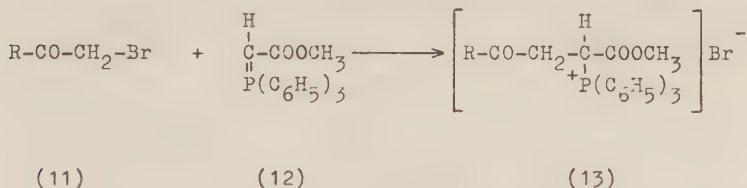
7) G.Märkl, Chem. Ber. 94, 3005 (1961)

8) S.T.Gough u. S.Tripett, J. Chem. Soc. London 1962, 2333

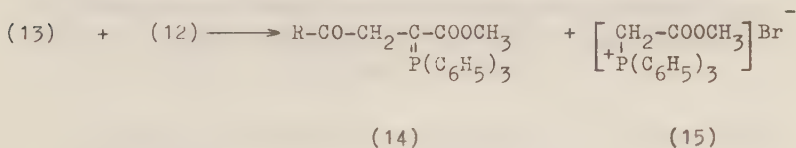
1.2. Reaktionen, die unter α Eliminierung und anschließen-
dem Hofmann Abbau verlaufen.

1.2.1. Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit α Bromketonen⁹⁾

Die Umsetzung von Carbomethoxy-triphenylphosphin-methylen (12) mit α Bromketonen (11) ergibt im ersten Schritt der Reaktion das Phosphoniumsalz (13).



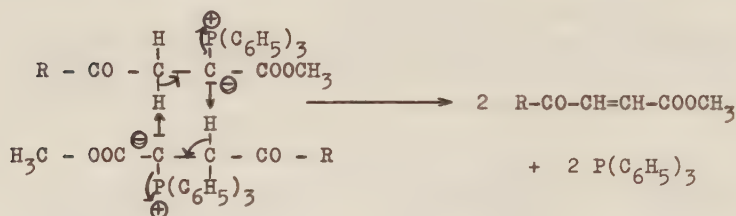
Das zum Phosphoratom α ständige Proton ist durch die Carbomethoxygruppe stark gelockert. Durch Einwirkung eines Moleküls (12) entsteht ein neues Ylid (14) und das Phosphoniumsalz (15).



Durch intermolekulare Protonenverschiebung und gleichzeitige Eliminierung der Triphenylphosphin Gruppe zerfällt

9) H.J. Bestmann, F. Seng u. H. Schulz, Chem. Ber. 96, 455 (1963)

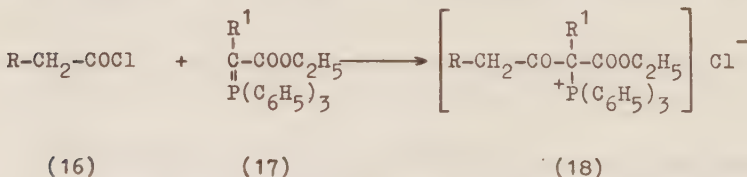
(14) in β -Acyl-acrylsäureester. Die Tritiummarkierung dieser Verbindung erbrachte den Beweis, daß der Hofmann Abbau zum überwiegenden Teil durch eine primäre α Eliminierung zum Ylid (14) eingeleitet wird.¹⁰⁾



1.3. Reaktionen, die unter γ Eliminierung verlaufen.

1.3.1. Umsetzung von Triphenylphosphin(α carboäthoxy)-alkylenen mit Säurechloriden.

Alkyliden-triphenylphosphorane, die keine α ständigen Protonen enthalten setzen sich mit Säurechloriden unter γ Eliminierung und Bildung von Allencarbonsäureestern um.¹¹⁾



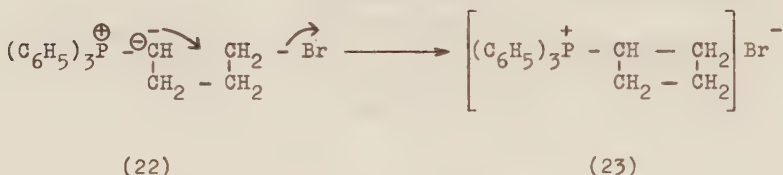
10) H.J.Bestmann, H.Häberlein u.I.Pils, Tetrahed. 20, 2079 (1964)

11) H.J.Bestmann u. H.Hartung, Angew.Chem. 75, 297 (1963)

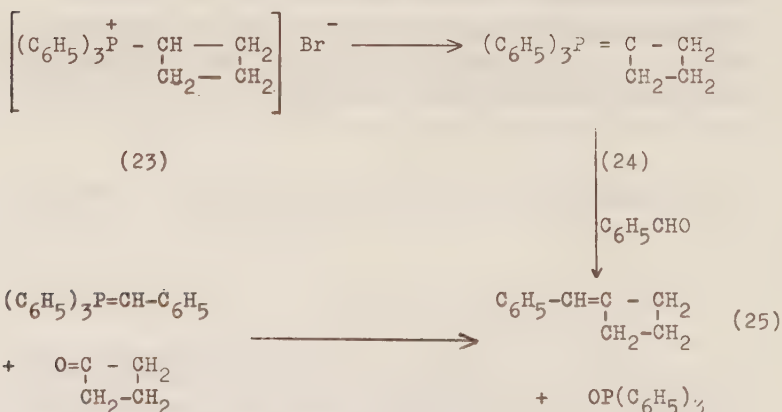
1.4. Intramolekulare Ringschlußreaktionen.

1.4.1. C Alkylierungen, die unter Ringschlüssen verlaufen.

A.Mondon ¹²⁾ vermutete schon im Jahre 1957, daß sich das Ylid (22) durch intramolekulare C Alkylierung in das cyclische Salz (23) umzulagern vermag.



Durch Umsetzung mit einer Base kann hieraus das Ylid (24) erhalten werden, das mit Benzaldehyd in einer Wittig Reaktion Benzilidencyclobutan (25) und Triphenylphosphinoxid ergibt.

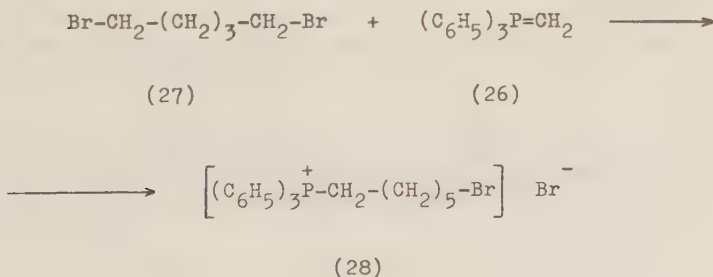


12) A.Mondon, Liebigs. Ann. Chem. 603, 115 (1957)

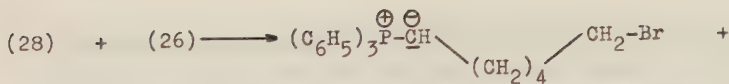
Versucht man diese Reaktion auf längerkettige Phosphin-alkylene auszudehnen, so gelingt es schon nicht mehr mono-quartäre Salze der Form $\left[\text{Br}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right] \text{X}^-$ mit $n > 2$ darzustellen. Während die Umsetzung von 1,4 Dibrombutan mit Triphenylphosphin nur das monoquartäre Phosphoniumsalz ergibt, bilden sich bei der Reaktion höherer ω, ω' Dihalogenalkane Gemische mono- und diquartärer Phosphoniumsalze.

H.J. Bestmann und E. Kranz ¹³⁾ fanden eine Reaktion bei der die gewünschten Phosphoniumsalze als Zwischenstufen auftreten.

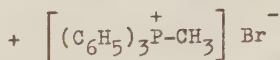
Setzt man 1,5 Dibrompentan mit Triphenylphosphinmethylen in THF oder Benzol im Verhältnis 1:2 um, so lagert sich zunächst ein Molekül (26) an das Halogenalkan (27) zum Phosphoniumsalz (28). Durch Umylidierung und cyclische Elektronenverschiebung entsteht hieraus das cyclische Salz (31). Der Entzug des zum Phosphor α ständigen Protons mit starken Basen und die Umsetzung mit Benzaldehyd ergibt Benzilidencyclohexan (32). Auf diese Weise ist es gelungen monocyclische Fünf-, Sechs- und Siebenringe darzustellen.



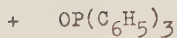
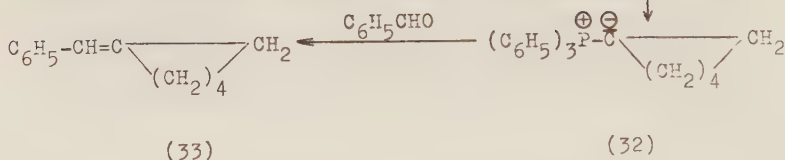
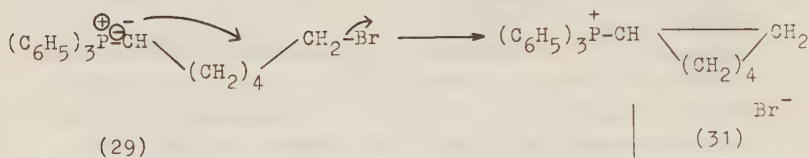
13) H.J. Bestmann u. E. Kranz, Angew. Chem. 79, 95 (1967)



(29)



(30)



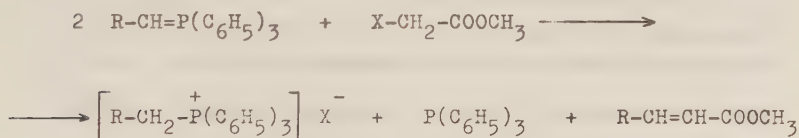
E i g e n e A r b e i t e n

2.1. Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen mit Brom bzw. Jodcarbonsäureestern.

2.1.1. Bildung von α,β ungesättigten Carbonsäureestern.

Werden Alkyliden-triphenylphosphorane mit Brom oder Jodcarbonsäureester im Verhältnis 2:1 umgesetzt, entstehen neben Phosphoniumsalzen und Triphenylphosphin α,β ungesättigte Carbonsäureester.

Der Reaktionsverlauf ergibt sich wie folgt



Der Rest R der Phosphinalkylene kann aliphatischer und aromatischer Natur sein.

Die folgende Tabelle zeigt die durch Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Halogencarbonsäureestern dargestellten α,β ungesättigten Carbonsäureester.

Tabelle 1. α,β ungesättigte Carbonsäureester $R^1-CH=CH-COOR^2$ aus Halogencarbonsäureestern $R-CHX-COOR^2$ und Triphenylphosphinalkylenen $R^1-CH=P(C_6H_5)_3$.

Ylid	Halogenver- bindung	Endprodukt	Kp °C/mm	Aus- beute
Benziliden	α Brompropion- säureäthylester	α Methylzimtsäure- äthylester	141-3/14	59 %
α Phenyl- äthylen	Bromessigsäure- methylester	β Methylzimtsäure- methylester	128-9/13	59 %
Benziliden	γ Bromcroton- säuremethylester	ω Phenylbutadiencar- bonsäuremethylester	Fp: 70°	85 %
γ Phenyl- propylen	Jodessigsäure- methylester	δ Phenyl-n-penten- säuremethylester	90/0,1	71 %
Hexahydro- benziliden	Jodessigsäure- methylester	β Cyclohexyl-acryl- säuremethylester	75/0,3	60 %
Iso- propylen	Jodessigsäure- äthylester	β,β Dimethyl-acryl- säureäthylester	154-5	63 %
n Butylen	α Jodpropion- säureäthylester	2-Methyl-hexen(2)- säureäthylester	72/12	55 %
sec.- Butylen	Jodessigsäure- äthylester	β Methyl- β äthyl- acrylsäureäthyl- ester	63-4/12	51 %

Die Reaktion aus Alkyliden-triphenylphosphoranen und Bromcarbonsäureestern α,β ungesättigte Carbonsäureester darzustellen gelingt mit den verschiedensten Phosphinalkylenen. Die Methode führt jedoch nicht zum Ziel wenn stark basische

Triphenylphosphinalkylene zur Einwirkung gelangen. Als sehr vorteilhaft erwies sich hier die Umsetzung mit Jodestern. Ein Unterschied zu oben genannter Reaktion tritt bei Verwendung von Jodestern nur dann ein, wenn Phosphinalkylene eingesetzt werden, die in α Stellung zum Phosphoratom keine Protonen tragen z.B. $\text{R}^>\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Während Triphenyl-alkylen-phosphorane mit Brom bzw. Jodestern im Verhältnis 2:1 reagieren, führen die Umsetzungen bei sekundären Phosphinalkylenen nur mit Jodestern im Verhältnis 1:1 zum Ziel. Die unterschiedlichen Molmengen sind durch die sofortige Reaktion des durch Hofmann Abbau entstehenden Triphenylphosphins mit dem eingesetzten Jodester bedingt.

An Variationsbreite gewinnt dieses Darstellungsverfahren durch den Einsatz verschiedenster Brom bzw. Jodester, insbesondere auch der Vinylhomologen.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, reagieren im ersten Beispiel Benziliden-triphenylphosphoran und α Brompropionsäure-äthylester unter Bildung von α Methylzimtsäureäthylester.

Beispiel 3 zeigt die Umsetzung von Triphenylphosphinbenziliden mit γ Bromcrotonsäuremethylester aus der ω Phenyl-butadiencarbonsäuremethylester resultiert.

2.1.2. Eigenschaften der dargestellten Verbindungen und Strukturbeweis.

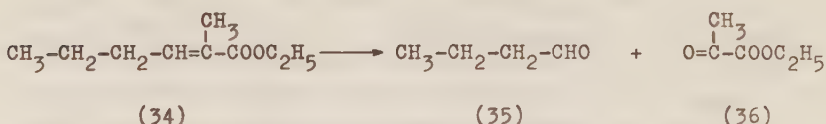
Die dargestellten α,β ungesättigten Carbonsäureester stellen farblose flüssige Substanzen dar. Nur ω Phenyl-butadiencarbonsäuremethylester bildet bei Zimmertemperatur farblose Kristalle. Neben einer für α,β ungesättigte Ester charakteristischen Absorption im UV bei $210 \text{ m}\mu$ ¹⁴⁾ zeigen alle dar-

14) L. Bellamy, IR Spectra of Complex Molecules, New York 1958

gestellten Verbindungen im IR Spektrum übereinstimmende Banden bei

$\bar{\nu} = 2925-50 \text{ cm}^{-1}$	CH Valenzschwingung
$\nu = 1700-20 \text{ cm}^{-1}$	CO Carbonylschwingung
$\nu = 1620-50 \text{ cm}^{-1}$	CC Streckschwingung

Um die Lage der Doppelbindung zwischen den α und β ständigen Kohlenstoffatomen eindeutig festlegen zu können, wurden die dargestellten Carbonsäureester einer $\text{OsO}_4/\text{NaJO}_4$ Spaltung¹⁵⁾ unterworfen. Spaltet man beispielsweise 2-Methyl-hexen(2)säureäthylester (34) mit $\text{OsO}_4/\text{NaJO}_4$, so entsteht



neben Brenztraubensäureäthylester (36) n-Butyraldehyd (35). Durch Umsetzung mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin erhält man die 2,4 Dinitrophenylhydrazone, welche durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol-Chloroform (1:1) als Laufmittel getrennt und durch Vergleichssubstanzen identifiziert werden. Ebenso ergibt der gaschromatographische Vergleich der erhaltenen Verbindungen mit auf anderen Wegen synthetisierten Produkten übereinstimmende Retentionszeiten.

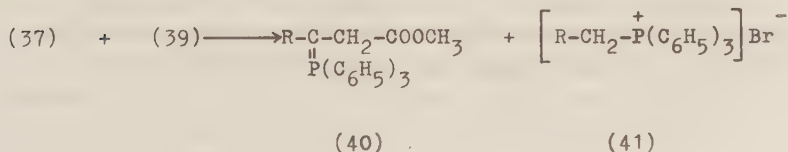
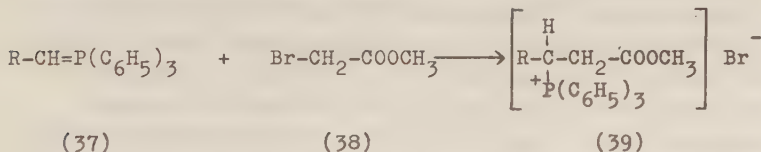
15) R. Pappo, D. Allen, R. Lemieux, W. Johnson, J. Org. Chem. 21, 478 (1956)

2.1.3. Mögliche Reaktionsmechanismen der Umsetzung von
Triphenylphosphinalkylenen mit Brom bzw. Jod-
carbonsäureestern

Für die Bildung α, β ungesättigter Carbonsäureester bei der Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Brom bzw. Jodcarbonsäureestern lassen sich zwei verschiedene Reaktionswege diskutieren.

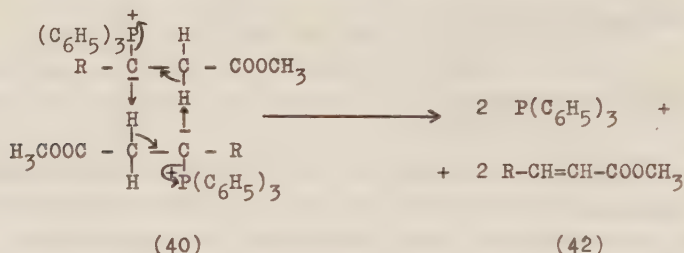
Reaktionsmechanismus A

Aus einem Molekül Phosphinalkylen (37) und einem Molekül Bromessigsäuremethylester (38) entsteht intermediär das Phosphoniumsalz (39). Das in α Stellung zum Phosphoratom stehende aktivierte Proton wird durch ein zweites Molekül des Ausgangsylids eliminiert. Aus (39) entsteht ein neues Ylid (40) und das Phosphoniumsalz (41).



Zwei Moleküle dieses Ylids (40) reagieren nun unter intermolekularem Protonenaustausch von der β Stellung des einen

in die α Stellung des anderen Moleküls. Die Bindungselektronen der beiden gelösten C-H Bindungen ergeben die π Elektronen zwischen den α und β ständigen Kohlenstoffatomen der Carbonsäureester. In einem Synchronprozeß lösen sich die Triphenylphosphingruppen ab. Als Endprodukte dieses Reaktionsschrittes resultieren Triphenylphosphin und α, β ungesättigte Carbonsäureester (42).



Von β Eliminierungsreaktionen ist bekannt, daß sie wesentlich schneller verlaufen wenn die angreifende Base und der austretende Rest transständig angeordnet sind. Weiterhin muß der Übergangszustand bei E 2 Eliminierungen die Bedingung erfüllen, daß alle fünf für die Eliminierung wichtigen Atome (angreifendes Atom der Base, β Wasserstoffatom, α und β Kohlenstoffatom und das austretende Atom) in einer Ebene liegen.¹⁶⁾ Betrachtet man den Übergangszustand (40) am Dreiding Modell, so erkennt man, daß vorgenannte Grundbedingungen nur annähernd erfüllt werden.

16) E.S.Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie Verlag Chemie 1964 Seite 561-603

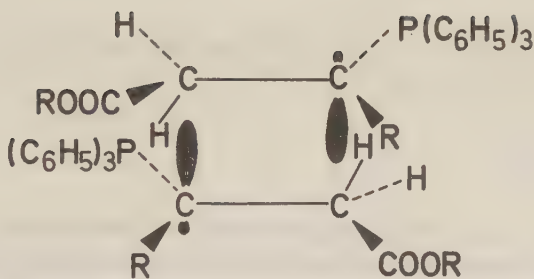
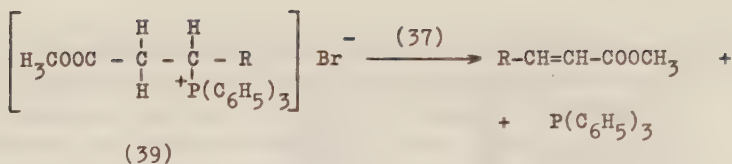


Abbildung 1

Abbildung 1 zeigt, daß der Übergangszustand (40) kein ebene Gebilde darstellt, sondern in Form eines gewellten Sechsrings vorliegt. Weiter ist ersichtlich, daß der Angriff des freien Elektronenpaares des einen Moleküls auf das Wasserstoffatom des zweiten Moleküls nicht in idealer Weise erfolgen kann. Dieser Übergangszustand sollte also energetisch nicht besonders begünstigt sein. Oben stehende Reaktionen werden aus diesen Gründen sicherlich nicht allein nach diesem Mechanismus verlaufen. Für die Entstehung α,β ungesättigter Carbonsäureester muß noch ein zweiter Reaktionsweg in Betracht gezogen werden.

Reaktionsmechanismus B

Nach einem zweiten Reaktionsweg, dem eine direkte β Eliminierung zugrunde liegt, könnten die α,β ungesättigten Carbonsäureester auf folgende Weise entstehen. Zunächst reagiert analog Mechanismus A das Phosphinalkylen und der Bromessigester zum Phosphoniumsalz (39). Durch die Carbomethoxygruppe sind die zum Phosphoratom β ständigen Wasserstoffatome gelockert. Die Eliminierung eines dieser Protonen durch die eingesetzte Base (37) und gleichzeitige Ablösung der Triphenylphosphingruppe ergibt auch in diesem Fall α,β ungesättigte Carbonsäureester.



Die Frage, ob nur ein Reaktionsverlauf zu diskutieren ist, oder ob beide als Konkurrenzreaktionen nebeneinander ablaufen, wurde mit Hilfe der Deuteriummarkierung und Kernresonanz sowie Infrarot und Massenspektroskopie geklärt.

2.1.4. Prüfung des Reaktionsablaufes mit Deuteriummarkierung und Kernresonanz, Infrarot und Massenspektroskopischen Methoden.

Um vorgenannte Frage beantworten zu können wurde zunächst Triphenylphosphinbenziliden mit Bromdeuteroessigsäuremethylester umgesetzt und das Reaktionsprodukt kernresonanz, infrarot und massenspektroskopisch untersucht. Zum Vergleich wurde in allen Fällen das Spektrum des nicht deuterierten Zimtsäuremethylesters aufgenommen.

1) Kernresonanzspektroskopische Aussagen.

Das Kernresonanzspektrum des nicht deuterierten Zimtsäuremethylesters zeigt drei verschiedene Signalgruppen; ein Singulett, zwei Dupletts und ein Multiplett. Das bei 6,22 τ erscheinende Singulett ist der Estermethylgruppe zuzuordnen, das Multiplett von 2,49 τ -2,78 τ wird von den Phenylprotonen hervorgerufen. Die zwei bei 2,28 τ und 3,56 τ zentrierten Dupletts werden durch zwei benachbarte olefinische Protonen verursacht. Die Kopplungskonstante zwischen den beiden trans ständigen H Atomen beträgt 16,5 Hz. Bei der entsprechenden cis Verbindung ist $J_{AB} = 12,5$ Hz.

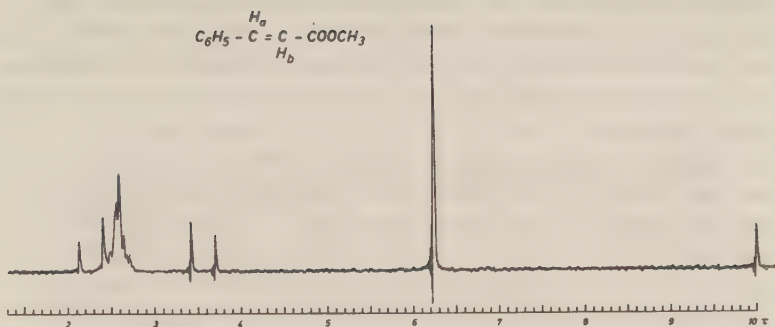


Abb.2 H^1 NMR Spektrum des nicht deuterierten Zimtsäuremethylesters bei 60 Mc in $CDCl_3$ mit TMS als innerer Standard

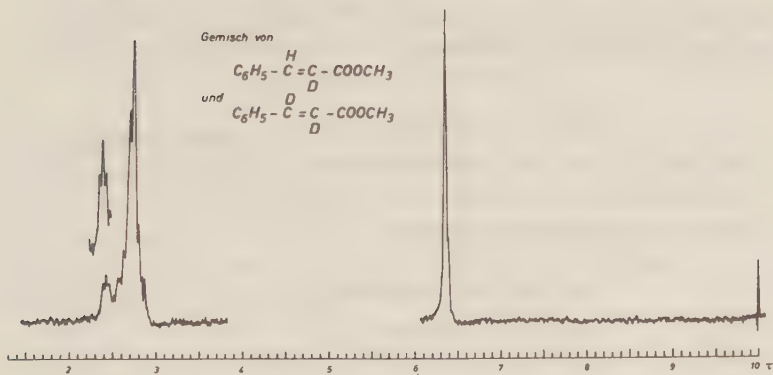


Abb.3 H^1 NMR Spektrum des an der Doppelbindung voll bzw.halb deuterierten Zimtsäuremethylesters bei 60 Mc in $CDCl_3$ mit TMS als innerer Standard

In dem NMR Spektrum des durch Umsetzung von Benziliden-triphenylphosphoran und Bromdeuteroessigsäuremethylester gebildeten Zimtsäuremethylesters fehlen beide Dupletts. Neu erscheint ein Signal bei 2,41 τ , das einem olefinischen Proton zu zuschreiben ist. Die Aufspaltung zu einem Triplett läßt nach $Z = 2 N \cdot I + 1$ ¹⁷⁾ (Z = Multiplizität, N = Anzahl der benachbarten Kerne, I = Spinquantenzahl) nur den Schluß zu, daß einem olefinischen Proton ein Deuteriumatom mit der Spinquantenzahl 1 benachbart ist. Das NMR Spektrum liefert somit den Beweis, daß im Reaktionsprodukt der an der Doppelbindung halbdeutериerte Zimtsäuremethylester $C_6H_5-CH=CD-COOCH_3$ vorliegt. Daß daneben die volldeutериerte Verbindung $C_6H_5-CD=CD-COOCH_3$ auftritt läßt sich aus dem NMR Spektrum nicht entnehmen. Aus massenspektroskopischen Beobachtungen gilt jedoch das Vorliegen dieser Verbindung als sicher.

Die halbdeutериerte Form $C_6H_5-CH=CD-COOCH_3$ zeigt somit eindeutig, daß nicht der eine oder andere Mechanismus abläuft, sondern daß beide Reaktionsabläufe gleichzeitig auftreten. Die quantitative Auswertung des NMR Spektrums ergab folgende prozentuale Verteilung

52,5 % halbdeutериierter	Zimtsäuremethylester
47,5 % volldeutериierter	

und somit eine Verteilung von

	47,5 % α Eliminierung
und	52,5 % β Eliminierung

17) H. Strehlow, Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, Steinkopf Verlag Darmstadt 1962

2) Infrarotspektroskopische Aussagen

Eine weitere Möglichkeit diesen Reaktionsverlauf zu beleuchten besteht unter Zuhilfenahme der Infrarotspektroskopie.

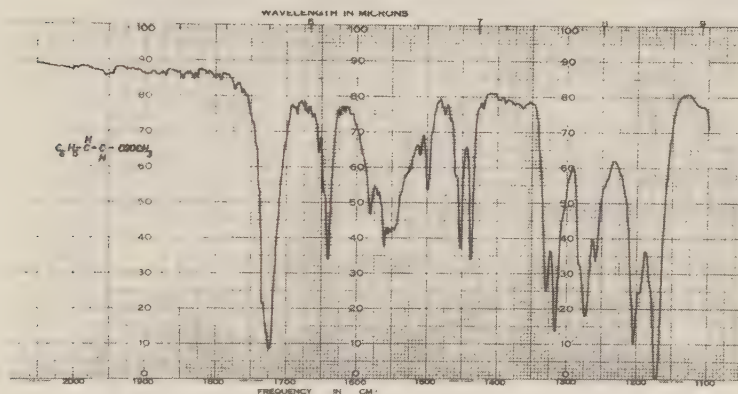


Abb.4 IR Spektrum des nicht deuterierten Zimtsäuremethylesters in CCl_4

Das IR Spektrum zeigt bei $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ die Valenzschwingung der $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung des Zimtsäuremethylesters. Durch verschiedene Massen an beiden Kohlenstoffatomen wird in $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH-COOCH}_3$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CD}=\text{CD-COOCH}_3$ die Resonanzfrequenz dieser Schwingung deutlich verschoben.

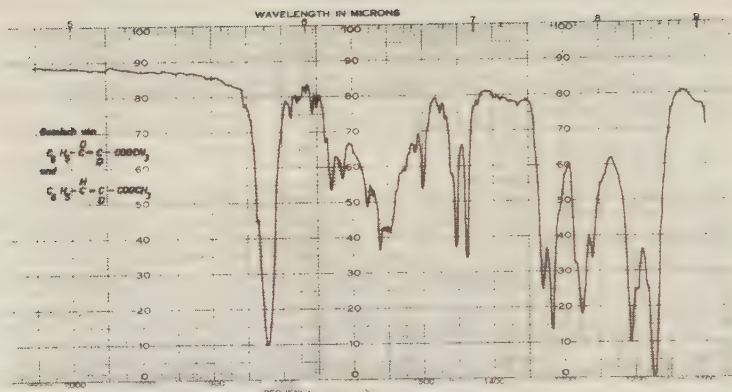


Abb.5 IR Spektrum des halb.bzw.volldeuterierten Zimt-säuremethylesters in CCl_4

In Abb.5 treten nunmehr zwei Absorptionen bei kleineren Wellenzahlen auf. Die Absorptionsbande bei $\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$ wird durch die Gruppierung $-\text{CH}=\text{CD}-$, die bei $\nu = 1615 \text{ cm}^{-1}$ durch $-\text{CD}=\text{CD}-$ hervorgerufen. Die quantitative Auswertung ergab ein Verhältnis 56:44, woraus folgende Verteilung resultiert.

44 % α Eliminierung

56 % β Eliminierung

3) Massenspektroskopische Aussagen

Ein weiterer Beweis für den Ablauf beider Eliminierungen wird mit Hilfe der Massenspektroskopie geführt. Durch Ionisation des eingebrachten Produkts bei 15 eV entstehen

verschiedene Bruchstücke z.B. bei Zimtsäuremethylester

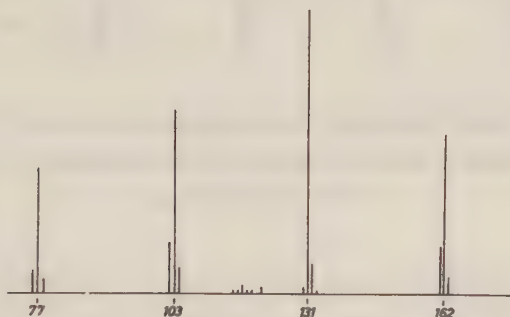
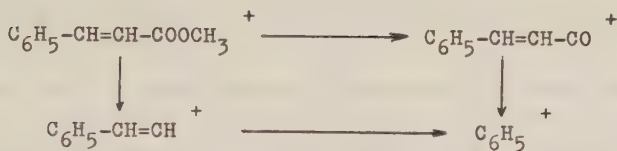


Abb.6 Massenspektrum des nicht deuterierten Zimtsäuremethylesters bei 15 eV

Das Massenspektrum des nicht deuterierten Zimtsäuremethylesters zeigt bei $m/e = 162$ die ionisierte Stammverbindung. Die weiteren Peaks lassen sich folgenden Fragmenten zuordnen

m/e	Fragment
162	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3^+$
131	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^+$
103	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}^+$
77	C_6H_5^+



Abb.7 Massenspektrum des Gemisches aus halb
und volldeuteriertem Zimtsäuremethylester bei 15 eV

Bei Ionisation des Gemisches aus voll bzw.halbdeuteriertem Zimtsäuremethylester treten daneben weitere Peaks auf, die folgenden Strukturelementen angehören.

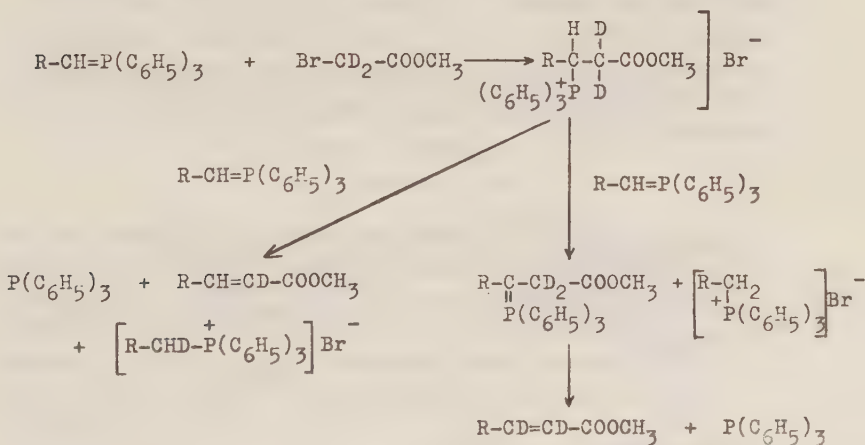
m/e	Strukturelement
164	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CD=CD-COOCH}_3^+$
163	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CD-COOCH}_3^+$
133	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CD=CD-CO}^+$
132	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CD-CO}^+$
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CD=CD}^+$
104	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CD}^+$
87	$\text{H}_3\text{C-OOC-CD=CD}^+$
86	$\text{H}_3\text{C-OOC-CD=CH}^+$
77	C_6H_5^+

Nach dieser Methode ergibt die quantitative Auswertung ein geringes Überwiegen der β Eliminierung von 61:39 % gegenüber der α Eliminierung.

Alle drei Methoden zeigen übereinstimmend neben der Form $C_6H_5-CD=CD-COOCH_3$ das Auftreten des halbdeutierten Zimtsäuremethylesters $C_6H_5-CH=CD-COOCH_3$, womit eindeutig bewiesen ist, daß beide Eliminierungen nebeneinander und gleichzeitig ablaufen.

Untersuchung über den Austausch des zum Phosphoratom α ständigen Protons durch Deuterium bei Benziliden-triphenylphosphoran.

Bei der Prüfung des Reaktionsablaufs durch Umsetzung von Triphenylphosphin-benziliden mit Bromdeuterozimtester wurde das Reaktionsprodukt Deuterozimtester spektroskopisch untersucht. Die Reaktion



Das spektroskopische Ergebnis wäre damit wertlos. Um diese Annahme zu klären wurde α, α' -deuteriertes Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid dargestellt und im Verhältnis 1:2 unter obigen Bedingungen mit Benziliden-triphenylphosphoran behandelt. Ob ein Austausch des Protons im Ylid durch Deuterium eingetreten ist, konnte kernresonanzspektroskopisch bestimmt werden.

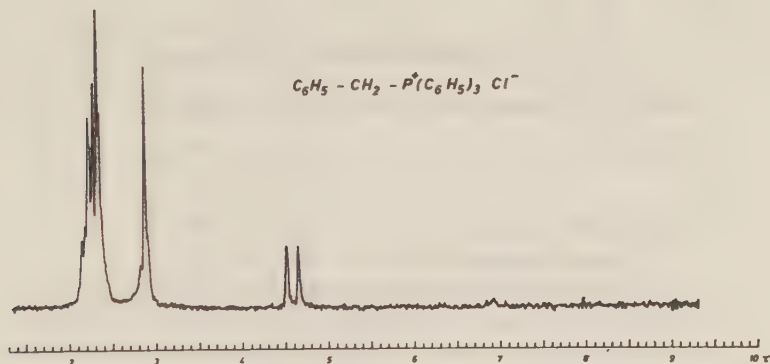


Abb. 8 H^1 NMR Spektrum des Triphenyl-benzyl-phosphonium-chlorids bei 100 Mc in $CDCl_3$ mit TMS als innerer Standard.

Das NMR Spektrum des nicht deuterierten Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorids zeigt das Multipllett der Triphenyl-phosphinprotonen bei 2,35 τ . Die Phenylgruppe des Benzylrestes ist bei 2,91 τ zu sehen. Die Protonen der $-CH_2-$ Gruppe des Benzylrestes erscheinen durch Aufspaltung durch das benachbarte Phosphoratom als Duplett bei 4,62 τ zentriert.

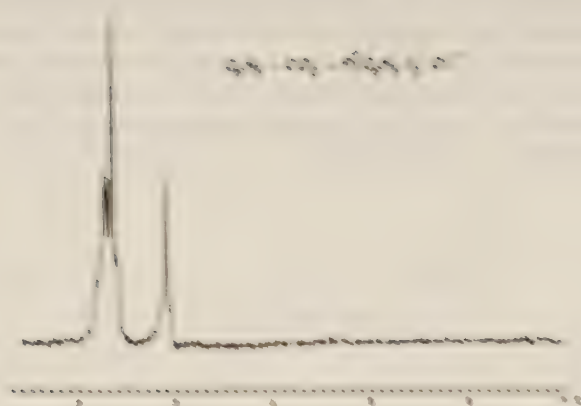


Abb. 9 ^{100}MHz NMR-Spektrum des p-phenylen-bis(phenyltriethylphosphonium)chlorids bei 100 MHz in CDCl_3 und TMS als inneren Standard.

Das p-phenylen-bis(phenyltriethylphosphonium)chlorid zeigt keine zum Phosphoratom gehörenden Protonen. Das Multiplett bei 7,5 ppm erscheint ähnlich. Die beiden anderen Signale der Phenylprotonen bleiben unverändert bei 2,5 ppm und 2,9 ppm.

Abbildung 10 zeigt das NMR-Spektrum des mit Phenyltriethylphosphonium-benzoliten angereicherten kristallinen Bis(phenyltriethylphosphonium)chlorids $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$.

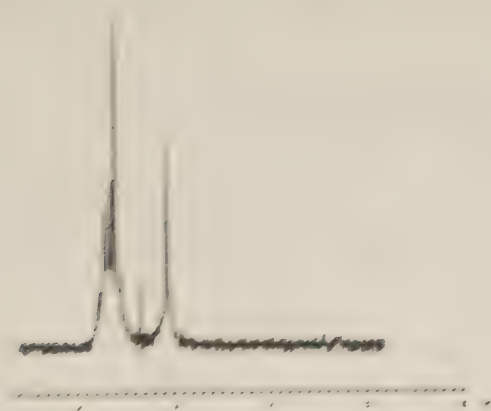


Abb. 16

Es ist kein Signal bei 4,627 zu beobachten. Sollte auf die Protonen durch Austausch ersetzt worden sein, müßte in Benzol- d_6 ein ständiges Signal erscheinen. In der Probe wurde jedoch kein Signal bei 4,627 festgestellt zu beobachten sein. In Abbildung 16 ist jedoch außer dem Phenylprotonen kein weiteres Signal zu sehen. Das ESR-Spektrum wurde ebenfalls bei der Darstellung der entsprechenden substituierten Salze und Natriumacetats als Referenzsubstanz erstellt.

2.1.2. Synthese von 2,4-Dinitrophenol aus Natriumacetat von Phenylpropanolone und Phenylpropanolone

Betreffen wir zum Schluß die stereoselektive Seite der Reaktion zwischen der α -Halogenierung des Natriumacetats

ausnahmslos trans Konfiguration oder überwiegt vielleicht die cis Form?

Allgemeines über β Eliminierungen

Zur Einführung einer Mehrfachbindung in ein Molekül spaltet man gewöhnlich von zwei benachbarten Atomen je einen Substituenten ab. Eine der abgespaltenen Gruppen ist dabei gewöhnlich ein Proton, die andere eine nucleophile Gruppe X.



Bekannte Beispiele dieser Art sind

die Abspaltung von Halogenwasserstoffen aus Alkylhalogeniden mittels Basen ¹⁸⁾



die säurekatalysierte Dehydratisierung von Alkoholen ¹⁹⁾



der Hofmann Abbau quartärer Ammoniumhydroxide ^{20,21)}

18a) E.D.Hughes, C.K.Ingold u. A.D.Scott, J.Chem.Soc.

London 1937, 1271

b) E.D.Hughes, C.K.Ingold et al. J.Chem.Soc. London 1948, 2043

19) C.K.Ingold, Structure and Mechanism in Org.Chemistry

S.420-72 (1953)

20) J.v.Braun, W.Teuffert u. K.Weißbach, Liebigs Ann.Chem.

472, 121 (1929)

21) C.K.Ingold et al. J.Chem.Soc. London 1927, 997;

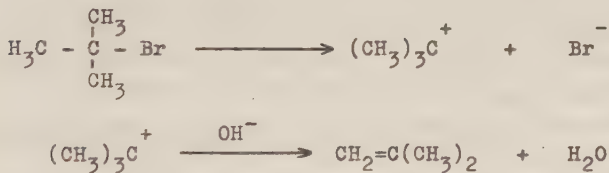
1933, 68, 523



Es hat sich gezeigt, daß β Eliminierungen entweder nach einem mono oder bimolekularen Mechanismus ablaufen. Sie werden deswegen als E 1 bzw. E 2 Reaktionen gekennzeichnet.

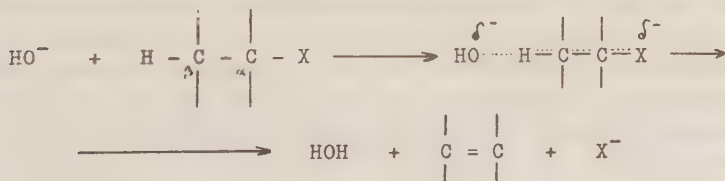
Monomolekulare Eliminierung E 1

Die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion ist die Bildung eines Carboniumions. Anschließend können andere Reaktionspartner z.B. OH^- schnell in einem nicht geschwindigkeitsbestimmenden Schritt angreifen. Unter Abspaltung eines Protons entsteht das Olefin.



Bimolekulare Eliminierung E 2

Bei der zweiten Möglichkeit, der bimolekularen Eliminierung, greift die am Übergangszustand beteiligte Base an einem Wasserstoffatom des β Kohlenstoffatoms an.



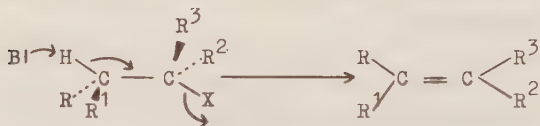
Die Base löst den Wasserstoff als Proton ab, während gleichzeitig eine Verdrängung des Substituenten X erfolgt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Abspaltung HX ist nicht mehr wie bei E 1 Reaktionen allein von der Konzentration des Substrats abhängig. Die Konzentration der Base spielt bei E 2 Mechanismen eine entscheidende Bedeutung. Insgesamt ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k_1 [\text{Substrat}] \cdot [\text{Base}]$$

k_1 = Geschwindigkeitskonstante

E 2 Mechanismen besitzen eine hohe Stereospezifität. Die Reaktionen verlaufen am leichtesten, wenn die beiden austretenden Gruppen transständig angeordnet sind. Ein Stereoisomeres des Hexachlorcyclohexans $C_6H_6Cl_6$, das keine zueinander transständigen benachbarten Chlor und Wasserstoffatome besitzt, spaltet z.B. 10000 Mal langsamer HCl ab als alle anderen Isomeren.²²⁾ Die Stereospezifität der E 2 Eliminierungen kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß das freie Elektronenpaar des abgespaltenen Protons am β C Atom von der Rückseite das α C Atom angreift. Unter Verdrängung der austretenden Gruppe X bildet sich das Olefin.



Ist in den Verbindungen freie Drehbarkeit gewährleistet, so ordnen sich die austretenden Gruppen so an, daß sie bei der Eliminierung so weit wie möglich voneinander entfernt sind. Über den Übergangszustand herrscht heute die Ansicht, daß alle an der Reaktion beteiligten Atome in einer Ebene liegen müssen.

22) P. Sykes, Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie
Verlag Chemie 1964 S.182-202

Die Grundbedingung der E 2 Mechanismen $v = k_1 [A] \cdot [B]$ ist mit zwei Mechanismen vereinbar.

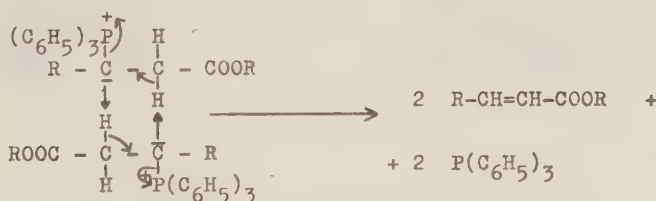
a) Die Base spaltet das β Wasserstoffatom ab; gleichzeitig tritt am α C Atom der anionische Substituent aus.

b) Die Base eliminiert das Wasserstoffatom unter Bildung eines Carbanions. Dieses verliert die austretende Gruppe am α C Atom erst nach einem gewissen Zeitraum.

Anzeichend dafür, daß sich bei gewöhnlichen Eliminierungen meßbare Mengen des Carbanions bilden fehlen. Man darf daher annehmen, daß β Eliminierungen nach einem Synchronprozeß verlaufen.^{23,24,25} Die Möglichkeit der Carbanionbildung darf deswegen aber nicht für unmöglich gehalten werden. Für die basenkatalysierten Eliminierungen bei Trialkylsulfoniumsalzen und bei Verbindungen mit β ständigen $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ und $-\text{CO}$ Gruppen wird die Bildung der Carbanionen sogar mit größerer Wahrscheinlichkeit angesehen.²⁶⁾

Hofmann Abbau von Triphenylphosphinalkylenen

Triphenyl-carboalkoxyalkyl-phosphorane zerfallen durch gegenseitige β Eliminierung in α, β ungesättigte Carbonsäureester.



23) P. Skell u. C. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1661 (1945)

24) D. Hill et al. J. Amer. Chem. Soc. 76, 5129 (1954)

25) E. Hodnett u. J. Flynn, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2500 (1957)

26) W. Saunders u. S. Asperger, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1612 (1957)

Die sterischen Verhältnisse können leichter erklärt werden, wenn die Reaktionsgleichung in die Schreibweise der Newmann Formeln übertragen wird. Beide Ylide wirken gleichzeitig als eliminierende Agentien und als abspaltende Verbindungen. Die Grundbedingung, daß beide abzuspal tenden Gruppen trans ständig stehen müssen, kann wie oben beschrieben nur annähernd erfüllt werden.

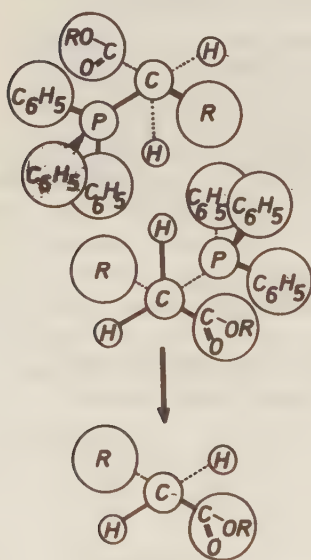


Abb. 11 a

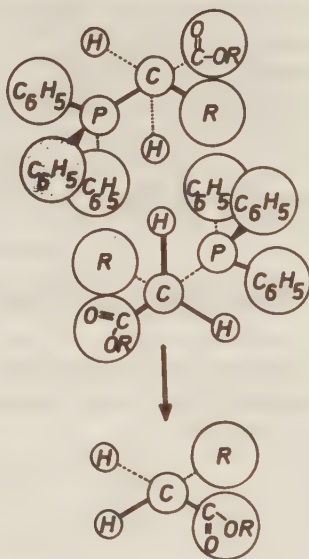


Abb. 11 b

Aus Abbildung 11 a resultiert trans Carbonsäureester, 11 b führt zur cis Verbindung. Aus beiden Abbildungen ist zu erkennen, daß 11 a in der günstigeren Konformation vorliegt. Da die drei Phenylgruppen des Triphenylphosphins nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind und somit aus der

Ebene herausragen, wird bei Annäherung beider Ylide in 11 b eine Wechselwirkung zwischen der Carboalkoxygruppe und einer Phenylgruppe des Triphenylphosphinrestes erfolgen. 11 a zeigt an dieser Stelle ein Wasserstoffatom; eine Behinderung entfällt somit. Aus diesem Grund führt die Reaktion sicherlich zu einem Überwiegen der trans Form.

Hofmann Abbau an Triphenyl-carboalkoxyalkyl-phosphonium-
salzen.

Aus Triphenyl-carboalkoxyalkyl-phosphoniumbromiden $[(C_6H_5)_3P^+-CHR-CH_2-COOR^1] Br^-$ entstehen durch Eliminierung des zum Phosphor β ständigen Protons unter Austritt der Triphenylphosphingruppe α, β ungesättigte Carbonsäureester. Die Bedingung, daß beide austretende Gruppen trans ständig angeordnet sind, ist bei zwei Übergangszuständen erfüllt.

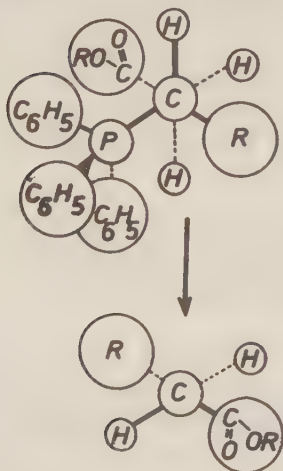


Abb.12 a

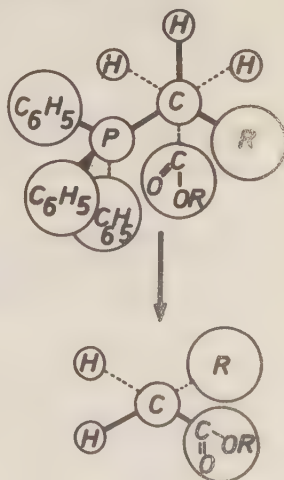


Abb.12 b

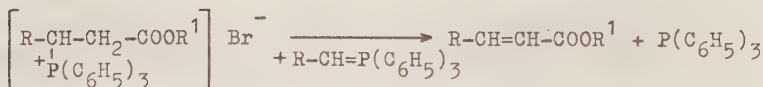
Abbildung 12 a ergibt trans Ester, 12 b führt zu cis Estern. Wie aus Abb. 12 b ersichtlich treten der Carboalkoxyrest am β C Atom und der Rest R am α C Atom in Wechselwirkung. Die gegenseitige Störung der beiden Substituenten wächst mit der Größe der Gruppe R. In 12 a findet eine derartige Beeinflussung nicht statt, womit der Übergangszustand günstiger erscheint. Außerdem stellt 12 a wegen der geringeren Gruppierung auch den energetisch günstigeren Übergangszustand dar. Somit kann leicht gezeigt werden, warum beispielsweise bei Darstellung von β Cyclohexyl-acrylester und Crotonester a) das trans Produkt in beiden Fällen überwiegt und b) bei β Cyclohexyl-acrylester weniger cis Produkt als bei Crotonester entsteht.

In sehr gutem Einklang hiermit stehen Untersuchungen von E. Vilsmaier über den Hofmann Abbau von 1-Phenyl, 2-Alkyl-äthyl-triphenylphosphoniumsalzen.²⁷⁾



Mit zunehmender Größe des Alkylrestes am α C Atom nimmt auch hier die Bildung des cis Olefins ab.

Die gaschromatographischen Untersuchungen der entstandenen Carbonsäureester und der Vergleich mit synthetisierten reinen cis bzw. trans Verbindungen ergab folgendes Bild.



27) E. Vilsmaier, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg

Tabelle 2. Cis/trans Isomerengemisch α, β ungesättigter Carbonsäureester $R-CH=CH-COOR^1$ durch Umsetzungen von Halogen-carbonsäureestern $X-CH_2-COOR^1$ und Triphenylphosphinalkyl-
lenen $R-CH=P(C_6H_5)_3$

Rest R	cis Ester	trans Ester
C_6H_{11}	5,5 %	94,5 %
C_6H_5	7,5 %	92,5 %
CH_3	13 %	87 %
$CH_3-CH_2-CH_2$	14 %	86 %
$C_6H_5-CH_2-CH_2$	12 %	88 %

Deutlich sichtbar ist die Zunahme des cis Produkts beim Übergang vom Cyclohexyl oder Phenylrest zur Methylgruppe. Der Ersatz der Methylgruppe durch n Propyl oder β Phenyl-äthylreste bewirkt keine größere Verschiebung der Prozentzahlen. Die endständigen Methyl bzw. Phenylgruppen sind bereits soweit entfernt, daß eine merkliche Beeinflussung des Carboalkoxyrestes nicht mehr stattfindet.

2.1.6. Einflußmöglichkeiten auf die Bildung der cis/trans

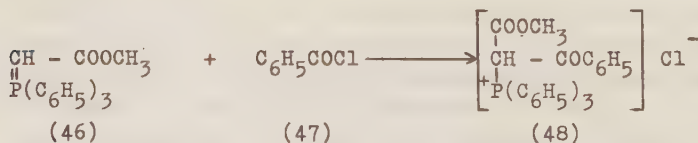
Isomeren und Überprüfung der Faktoren.

Gegen obige Prozentzahlen lassen sich eine Reihe von Faktoren anführen, die die Entstehung der cis bzw. trans Ester beeinflussen könnten. Bekannt ist, daß Jod die Umlagerung von cis in trans Verbindungen zu katalysieren vermag. Da Methyljodid in geringen Mengen immer Jod abspaltet, könnte CH_3J ebenfalls eine Umlagerung des cis Carbonsäureesters

in die trans Verbindung bewirken. Einflüsse gleicher Art könnten außerdem durch Triphenylphosphin hervorgerufen werden. Aus Arbeiten von H.J. Bestmann und G. Joachim ist bekannt, daß Phosphinalkylene mit ihrer aufgerichteten C-P Bindung an der Doppelbindung α, β ungesättigter Carbonsäureester anzugreifen vermögen. Durch mehrstündiges Erhitzen entstehen aus Alkyliden-triphenylphosphoranen und α, β ungesättigten Carbonsäureestern Cyclopropancarbonsäureester.²⁸⁾ Obwohl unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Cyclopropanbildung nicht stattfindet, kann doch eine lockere reversible Bindung des Ylids an die Doppelbindung des ungesättigten Esters erfolgen. Hierdurch würde wieder freie Rotation um die C-C Achse des Esters eintreten und das Verhältnis der cis/trans Isomeren wäre entscheidend verändert. Als weiterer Faktor wäre der Einfluß der Temperatur zu beachten. Hohe Temperaturen bewirken ja in vielen Fällen Umlagerungen der cis Verbindungen in die stabileren trans Formen. Ein Beispiel hierfür wäre die Umlagerung von cis Stilben in die trans Verbindung beim Erhitzen.²⁹⁾ Es lag nun nahe die geschilderten Einflußmöglichkeiten zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurden zunächst reine cis bzw. trans Ester hergestellt und die einzelnen Versuche mit diesen Verbindungen durchgeführt.

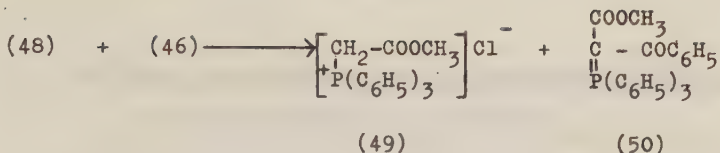
Darstellung von cis Zimtsäuremethylester.

Triphenyl-carbomethoxymethylen wird im Verhältnis 2:1 mit Benzoylchlorid in Benzol umgesetzt. Nach folgenden Gleichungen

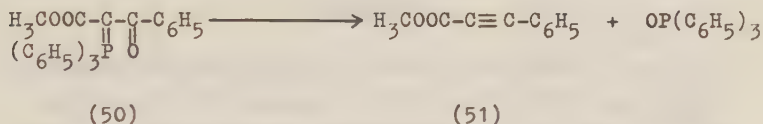


28) G. Joachim, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1965

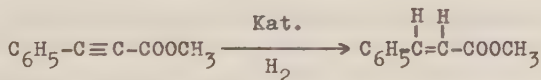
29) F. Straus, Liebigs Ann. Chem. 342, 190 (1905)



entsteht durch Umylidierung das α Benzoyl-triphenylphosphin-carbomethoxy-methylen (50) und das Carbomethoxy-methyl-triphenylphosphoniumchlorid (49). Die Pyrolyse des Carbomethoxy-benzoyl-triphenylphosphinmethylen führt durch eine innermolekulare Wittig Reaktion unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid zu Phenyl-propionsäuremethylester (51).⁷⁾



Durch Hydrierung mit Lindlar Katalysatoren erhält man hieraus cis Zimtsäuremethylester. Zum vollkommen reinen Produkt gelangt man durch gaschromatographische Auftrennung.



Umsetzung von cis bzw. trans Zimtsäureester mit Methyljodid und Triphenylphosphin

Cis bzw. trans Zimtsäuremethylester werden mit Triphenylphosphin und anschließend mit Methyljodid unter den Reaktionsbedingungen behandelt. Die Aufarbeitung und nachfolgende gaschromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte an einer SE 30 Säule zeigte, daß bei diesen Bedingungen weder durch Triphenylphosphin noch durch Methyljodid eine Umlagerung erfolgt.

Einfluß von Phosphinalkylenen auf cis/trans Zimtester.

Cis bzw. trans Zimtester werden mit einem Überschuß an Benziliden-triphenylphosphoran umgesetzt. Nach Vernichtung des Ylids durch Methanol wird Zimtsäureester destillativ abgetrennt. Die nachfolgende Untersuchung zeigte, daß bei obigen Bedingungen auch dieses Mal keine Veränderung der cis bzw. trans Zimtester erfolgte.

Einfluß der Temperatur auf die Umlagerung von cis/trans Zimtester

Eine benzolische Lösung des cis Zimtsäureesters wurde zunächst analog den Reaktionsbedingungen zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Das nachfolgende Gaschromatogramm ließ keine Veränderung erkennen. Wurde jedoch cis Zimtsäureester am rotierenden Kugelrohr bei 180°C destilliert, so konnte eine Umlagerung in das trans Produkt zu etwa 20 % festgestellt werden. Bei nochmaliger thermischer Behandlung betrug die Umwandlung bereits 40-50 %. Auf Grund dieser Tatsache ist bei destillativer Abtrennung des cis Zimtsäureesters eine zu hohe Temperatur zu vermeiden. Im Hochvakuum bei 70°C konnte dagegen keine Veränderung des cis Zimtesters wahrgenommen werden.

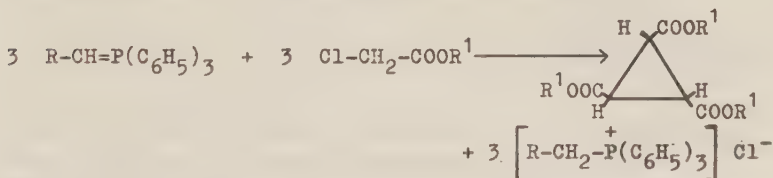
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Phosphinalkylene, Triphenylphosphin und Methyljodid bei obigen Reaktionsbedingungen keinen Einfluß auf die Bildung der cis/trans Carbonsäureester nehmen. Die Verhältnisse der cis/trans Isomeren sind allein auf die Übergangszustände zurückzuführen.

2.2. Umsetzung von Triphenyl-alkylidenphosphoranen mit Chloressigsäureester in n Pentan.

2.2.1. Eine einfache Darstellungsmethode von Cyclopropan- 1,2,3, tricarbonsäuretriestern

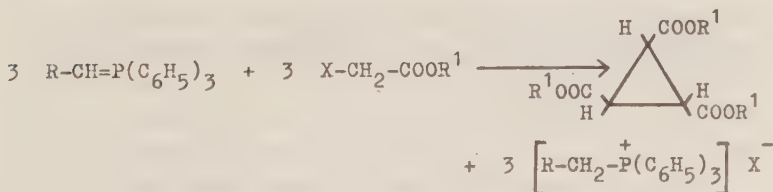
Setzt man äquivalente Mengen von Alkyliden-triphenylphos-
phoranen und Chloressigestern in n Pentan um, entstehen
neben Phosphoniumsalzen in über 50 % Ausbeute Cyclopro-
pan1,2,3, tricarbonsäuretriester.³⁰⁾

Insgesamt ergibt sich folgender Reaktionsverlauf



2.2.2. Übersicht über die durchgeführten Reaktionen und Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die durchgeführten Reak-
tionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Chlor-
essigester in n Pentan mit den erhaltenen Ausbeuten an
Cyclopropan1,2,3, tricarbonsäuretriestern.



30) K. Rostock, Dissertation TH München 1965

Tabelle 3. 1,2,3, Cyclopropantricarbonsäuretrimethylester aus Halogenessigsäuremethylestern $\text{Hal-CH}_2\text{-COOCH}_3$ und Alkyliden-triphenylphosphoranen $\text{R-CH=P(C}_6\text{H}_5)_3$

Rest R	Halogen	Ausbeute in % d.Th.
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-}$	Br	35
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-}$	Cl	52
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-}$	Cl	30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	Cl	44

Eigenschaften:

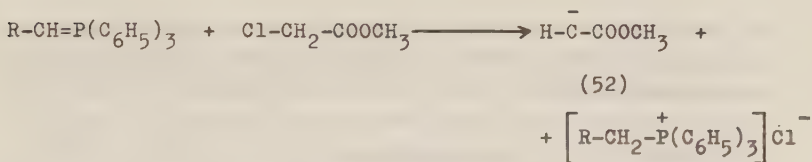
Der Cyclopropan1,2,3, tricarbonsäuretrimethylester stellt eine farblose, kristalline Substanz dar, die bei 58°C schmilzt. Das IR Spektrum zeigt neben der Estercarbonylbande bei $\nu = 1718\text{ cm}^{-1}$ eine deutliche Strukturierung der CH Valenzschwingung bei 2950 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} .

Das NMR Spektrum zeigt zwei verschiedene Signale der Protonen. Ein Singulett bei $6,35\tau$ ist der Gruppierung -COOCH_3 zuzuordnen. Das Multiplett von $7,13\tau$ - $7,56\tau$ wird durch die Ringprotonen am Cyclopropan hervorgerufen. Drei Carboxylgruppen verschieben dieses Signal nach diesen tieferen Werten. Normale Cyclopropanprotonen erscheinen bei 9τ .

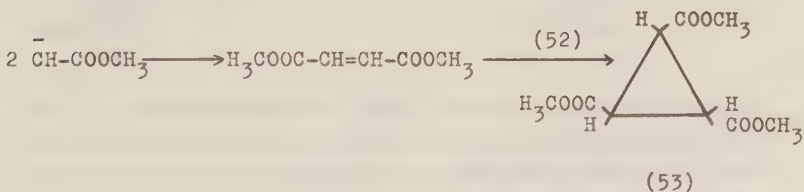
2.2.3. Reaktionsmechanismus

Die Bildung des 1,2,3,Cyclopropantricarbonsäuretriesters kann nach zwei Reaktionswegen erfolgen.

a) Das als Base wirkende Phosphinalkylen eliminiert zunächst aus der aktivierten Methylengruppe des Chloressigesters ein Proton. Unter Cl^- Abspaltung entsteht hieraus das Carbomethoxymethylen-carben (52).



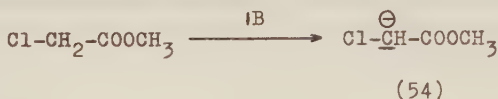
Durch Dimerisierung zweier Moleküle (52) bildet sich Fumarsäuredimethylester. Die Anlagerung eines dritten Moleküls (52) ergibt Cyclopropan-1,2,3, tricarbonsäure-trimethylester (53).



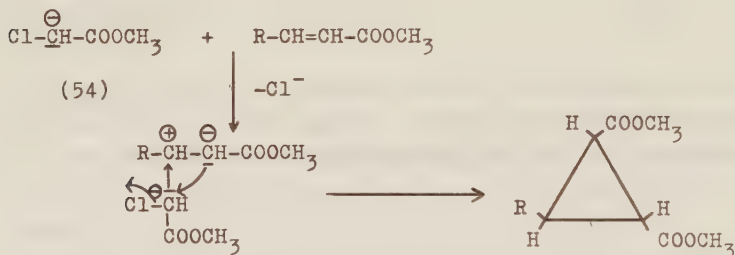
Sollten nun bei den Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Chloressigestern Carbene als Zwischenprodukte auftreten, so müßten sie mit zugesetztem Cyclohexen zur Reaktion gebracht werden können. Die Wiederholung der Versuche in Gegenwart von Cyclohexen ergab jedoch in keinem Fall Norcaranarbonester.³⁰⁾ Dieser Tatbestand sprach also gegen die Annahme eines Carbenmechanismus.

b) Wahrscheinlicher und mit den Ergebnissen Mc Coy's ³¹⁾ übereinstimmend ist ein anderer Mechanismus.

Mc Coy ³¹⁾ setzte α -Halogenester mit NaH oder NaOCH₃ in Gegenwart α,β -ungesättigter Carbonsäureester um. Nach seinen Vorstellungen bildet sich zunächst das Carbanion (54).

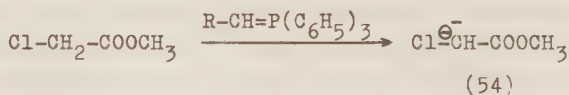


Der nucleophile Angriff auf die aktivierte Doppelbindung α,β -ungesättigter Carbonsäureester ergibt Cyclopropan-1,2,-dicarbonsäureester.



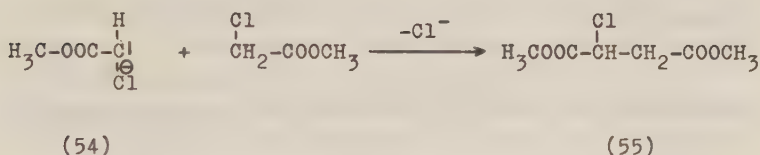
Die Ausbeuten mit R = H oder Alkyl liegen zwischen 8 % und 70 %, sinken jedoch bei R = COOCH₃ auf 0 %, sodaß auf diese Weise die Darstellung des Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuretriesters nicht gelingt.

Bei der Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Chloressigester eliminiert zunächst das Ylid aus dem Chloressigester ein Proton.

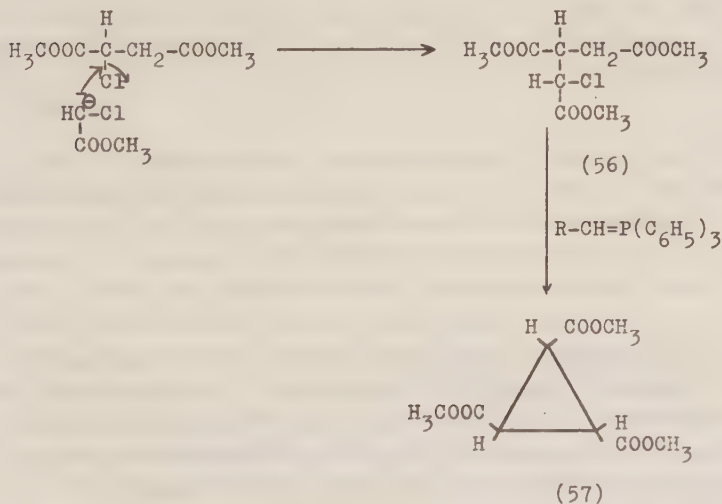


31) L. Mc Coy, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6568 (1958)

Das entstandene Carbanion (54) reagiert mit einem weiteren Molekül des Chloressigesters in einer SN_2 Reaktion unter Abspaltung eines Cl^- Ions zum Chlorbernsteinsäureester (55).

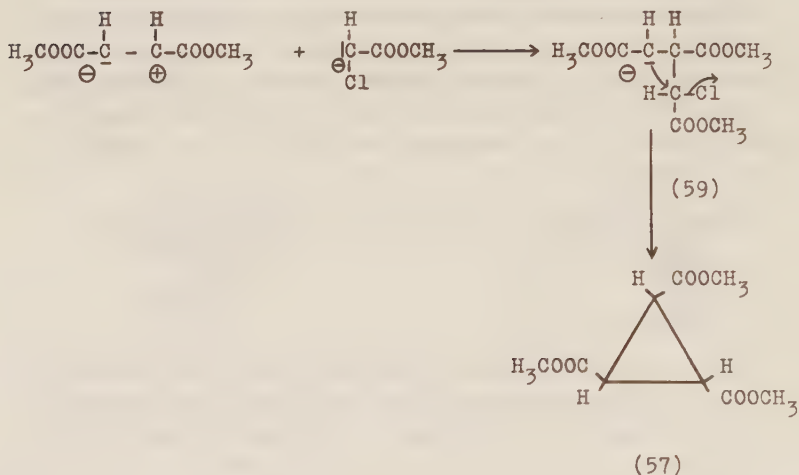
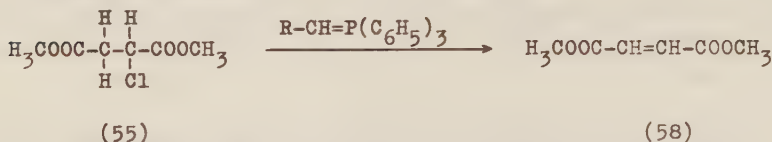


Für den weiteren Reaktionsverlauf ergeben sich nun zwei Möglichkeiten. Einmal kann dieser Chlorbernsteinsäureester im Zuge einer nochmaligen SN_2 Reaktion mit einem weiteren Carbanion (54) zu einem Tricarbonsäureester (56) reagieren, woraus in einem nachfolgenden Schritt unter HCl Abspaltung Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuretriester (57) entsteht.

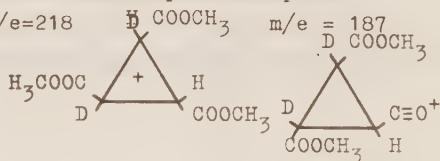


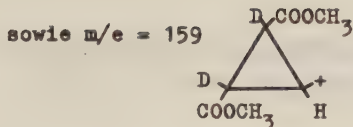
Eine zweite Reaktionsmöglichkeit ist gegeben, wenn das Pho.

phinalkylen aus dem Chlorbernsteinsäureester (55) HCl abspaltet. Es entsteht zunächst Fumarsäureester (58). Die Anlagerung eines Carbanions (54) führt unter Bildung eines Zwischenprodukts (59) zu Cyclopropan^{1,2,3},tricarbonsäuretriester (57).



Um Aufschlüsse über diesen Reaktionsschritt zu bekommen wurde zunächst deuterierter Fumarester ¹⁰⁾ hergestellt und die Reaktion von Phosphinalkylenen mit Chloressigester in Gegenwart des deuterierten Fumaresters wiederholt. Der entstandene Cyclopropanester wurde massenspektroskopisch untersucht. Die Peaks bei $m/e=218$





beweisen eindeutig das Vorliegen des bideuterierten Cyclopropan $1,2,3$ tricarbonsäuretriesters. Damit ist bewiesen, daß die Reaktion über Fumarsäureester verläuft. In einem weiteren Versuch wurden Alkyliden-triphenylphosphorane mit Chlorbernsteinsäuredimethylester im Verhältnis $1:1$ umgesetzt. Als Reaktionsprodukte entstanden augenblicklich Fumarsäuredimethylester und Phosphoniumsalze. Hierdurch konnte gezeigt werden, daß Phosphinalkylene mit Chlorbernsteinsäureester sehr schnell unter Abspaltung von HCl zu reagieren vermögen. Aus beiden Ergebnissen war ersichtlich, daß die Reaktion folgenden Verlauf nimmt.

Unter der Einwirkung des Phosphinalkylens wird aus der aktiven Methylengruppe des Chlorbernsteinsäureesters ein Proton eliminiert. Durch Abspaltung eines Cl^- Anions entsteht Fumarsäureester. Dieser reagiert mit einem Carbanion unter Cl^- Eliminierung zum Cyclopropan $1,2,3$, tricarbonsäuretriester.

Um weitere Aussagen über diese Reaktion zu machen und um etwas über die Reaktionsgeschwindigkeit ausführen zu können, wurden Alkyliden-triphenylphosphorane mit Halogenestern in Gegenwart α,β ungesättigter Carbonsäureester umgesetzt. Bringt man beispielsweise Triphenylphosphin-hexahydrobenzyliden und Chloressigsäuremethylester mit einem großen Überschuß an Crotonsäuremethylester zur Reaktion, so besteht das Reaktionsprodukt überwiegend aus Cyclopropan $1,2,3$, tricarbonsäuretrimethylester. Gaschromatographische Aufnahmen zeigen daneben etwa im Verhältnis $1:7$ eine weitere Substanz, deren Identifizierung mit IR, NMR und Massenspektroskopie 1-Methyl, cyclopropan $2,3$, dicarbonsäuredimethylester ergab. Obwohl ein großer Überschuß an Croton

säureester vorlag, bildete sich doch vorzugsweise der Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuretriester. Dieser Tatbestand führte zu folgenden Schlüssen:

1) Der nucleophile Angriff des durch Einwirkung der Base gebildeten Carbanions $\text{Cl}^-\text{CH}^--\text{COOCH}_3$ auf ein Molekül des Chloressigesters erfolgt wesentlich schneller als der Angriff des Carbanions auf die Doppelbindung des Crotonesters. Nur bei einem großen Überschuß an Crotonester konnte 1-Methylcyclopropan-2,3-dicarbonsäuredimethylester in geringer Ausbeute erhalten werden.

2) Ferner läßt sich aussagen, daß die Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus dem Chlorbernsteinsäureester ebenfalls schneller erfolgt als der Angriff des Carbanions auf den Crotonester. Nur wenn die Reaktion mit genügender Schnelligkeit zum Fumarester verläuft, wird das Gleichgewicht auf diese Seite verschoben. Das gebildete Carbanion steht nun nicht mehr für einen Angriff auf die Doppelbindung des Crotonesters zur Verfügung. Es reagiert sofort mit dem Fumarester zum Cyclopropanester.

3) Weiter ergibt sich, daß der Angriff des Carbanions auf den intermediär gebildeten Fumarester ebenfalls schneller verlaufen muß als die Addition des Carbanions an den Crotonester. Übereinstimmend hiermit kann gesagt werden, daß die Nucleophilie der Doppelbindung des Fumaresters größer ist als die der Doppelbindung des Crotonesters. Dem +I-Effekt der CH_3 -Gruppe im Crotonester steht im Fumarester der Elektronenzug einer Carbomethoxygruppe gegenüber.

2.3. Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit Trifluor- essigsäureestern.

2.3.1. Bildung von Trifluormethyl-vinyl-äthern

Die Umsetzungen der Phosphinalkylene mit Chlor, Brom und Jodestern ergaben je nach der Beschaffenheit des Halogens verschiedene Reaktionsprodukte. In allen Fällen zeigte sich der Beginn der Reaktion durch das Auftreten von Phosphoniumsalzen. Sollte nun der Ersatz der Halogenatome durch Fluor eine nochmalige Änderung der Reaktion und der erhaltenen Produkte bewirken? Unter diesem Aspekt wurden Alkyliden-triphenylphosphorane mit Trifluoressigester in Benzol zusammengegeben. Zur großen Überraschung trat überhaupt keine sichtbare Reaktion ein. Es fiel kein Phosphoniumsalz aus. Nach kurzem Erhitzen begann sich die Farbe der Ylidlösung aufzuhellen und es trat Entfärbung ein. Bei Aufarbeitung der Flüssigkeit wurde eine große Menge Triphenylphosphinoxid isoliert und durch Destillation eine farblose Flüssigkeit erhalten, deren Spektren auf Trifluormethylvinyl-äther hinwiesen. Offenbar reagierte das Alkyliden-triphenylphosphoran nicht mit der C-F Bindung des Trifluoressigesters. Die Bindungsstärke der C-F Bindung dürfte für eine Abspaltung eines Fluoridions zu groß sein. Doch wird auf Grund des starken -I Effekts dreier Fluoratome das Kohlenstoffatom der benachbarten CO Doppelbindung so stark positiviert, daß es zu einem nucleophilen Angriff des Phosphorans an dieser Stelle kommen kann. Durch Esterolefinierung entsteht hiermit aus einem Triphenylphosphinalkylen und Trifluoressigester ein Trifluormethylvinyl-äther und Triphenylphosphinoxid. Eine derartige Esterolefinierung wurde bisher nur an Oxalester beobachtet.³²⁾

32) A. Machleidt u. W. Groll, Symposium für phosphororganische Verbindungen Heidelberg 1964

2.3.2. Dargestellte Verbindungen und deren Eigenschaften

Die folgende Tabelle zeigt die dargestellten Trifluor-methyl-vinyl-äther.

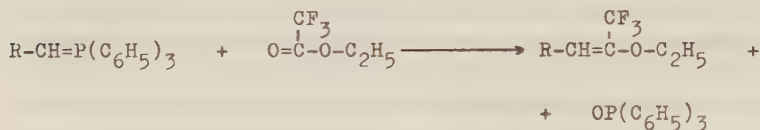


Tabelle 4. (α-Trifluormethyl)vinyl-äthyl-äther $\text{R-CH}=\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O-C}_2\text{H}_5$ aus Trifluoressigsäureäthylester $\text{CF}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$ und Alkyliden-triphenylphosphoranen $\text{R-CH=P(C}_6\text{H}_5)_3$.

Rest R	Kp °C/13 Torr	Ausbeute %
-C ₆ H ₅	84	78
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	35-6	59,5
-C ₆ H ₁₁	72	70
-CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	110-1	71
-COOCH ₃	45-7	41

Eigenschaften:

Alle dargestellten Verbindungen stellen farblose Flüssigkeiten dar, die Glas stark angreifen. Sie werden deshalb bei tiefen Temperaturen in Polyäthylengefäßen aufbewahrt. Die IR Spektren dieser Trifluormethyl-vinyl-äther zeigen mit den in der Literatur ³³⁾ verzeichneten Daten übereinstimmende Banden bei

33) G. Kresze, Phys. Methoden in der org. Chemie, 2. Teil 1962

3. Reaktionen mit α Halogenthioäthern.

3.1. Umsetzungen von α Halogenthioäthern mit Basen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden bisher die Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphanen mit α Halogencarbonsäureestern behandelt. Es war nun von Interesse ähnlich aktivierte Halogenverbindungen zu finden und deren Reaktionsverhalten gegenüber Phosphinalkylenen zu studieren. Als geeignete Substanzen sollen α Halogenäther oder Thioäther zur Umsetzung gelangen. Schwefel vermag dabei gegenüber Sauerstoff durch seine größere Elektronenaffinität das Nachbaratom stärker zu positivieren. Dadurch stellen α halogenierte Thioäther gegenüber den entsprechenden Sauerstoffverbindungen die reaktionsfähigsten Vertreter dieser Stoffklasse dar. Im folgenden Teil soll nun über die Umsetzungen der α Halogenthioäther berichtet werden.

3.1.1. Einige Reaktionen der α Halogenthioäther mit schwachen und starken Basen.

Organische Verbindungen, die am selben Kohlenstoffatom zwei verschiedene elektronegative Atome tragen z.B. Halogen und Sauerstoff oder Schwefel sind durch eine große Reaktionsfähigkeit des in ihnen enthaltenen Halogens gekennzeichnet. Es ist zu erwarten, daß der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel zu noch reaktionsfähigeren Verbindungen führt. Schwefel weist durch seine größere Kernladung eine größere Elektronenaffinität auf und positiviert das benachbarte C Atom infolgedessen stärker, was wiederum zu einer erhöhten Reaktionsfähigkeit führt.³⁴⁾ α Halogenthioäther sind

34) H. Böhme, Chem. Ber. 74, 248 (1941)

deswegen zu den verschiedensten Umsetzungen befähigt. Aus der Vielzahl der Reaktionen, die sie eingehen können, seien an dieser Stelle nur die Umsetzungen mit schwachen und starken Basen erwähnt.

Die Reaktionen der α Halogenthioäther mit basischen Reagentien verlaufen normalerweise unter Ersatz des Halogens. Nur wenn die Base sehr stark ist kann Dehydrohalogenierung eintreten.

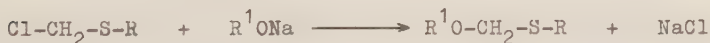
a) Wasser

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Halogensulfide gegenüber Wasser. In sehr schneller Folge tritt hierbei unter Freisetzung von Chlorwasserstoff Reaktion ein. Als Endprodukte resultieren Formaldehyd, Formaldehydmercaptan und Chlorwasserstoff.^{34,35)}



b) Alkohol

Mit Alkoholen, besser mit Natriumalkoholaten, reagieren die α Halogenthioäther unter Bildung von Halbmercaptalacetalverbindungen.³⁶⁾

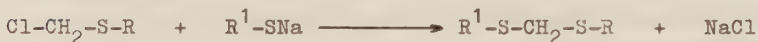


35) H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949)

36) H. Böhme, Chem. Ber. 69, 1610 (1936)

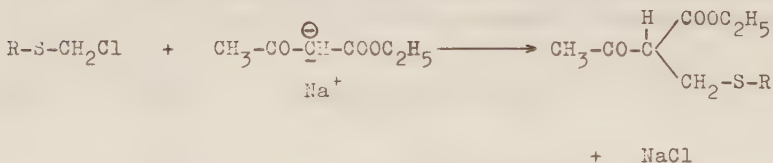
Im Falle des Chlormethyl-phenyl-sulfids und Natriumäthylats bildet sich Äthoxymethyl-phenyl-sulfid $C_2H_5-O-CH_2-S-C_6H_5$.

Setzt man α halogenierte Thioäther mit Natriummercaptiden um, entstehen in analoger Weise Mercaptale.

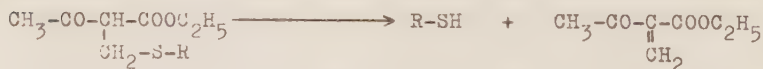


c) Methylenaktive Verbindungen

β Ketocarbonsäureester und β Diketone lassen sich über ihre Natriumverbindungen mit α Halogensulfiden unter Bildung von Alkyl oder Arylmercaptopmethylderivaten umsetzen.³⁷⁾



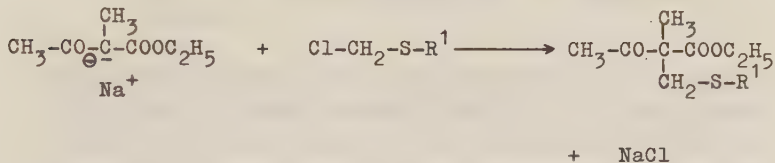
Diese Verbindungen lassen sich jedoch nicht isolieren, da unter Einwirkung des Alkali Abspaltung von Mercaptan eintritt. Aus Aryl-mercaptopmethyl-acetessigester bildet sich Methylenacetessigester.



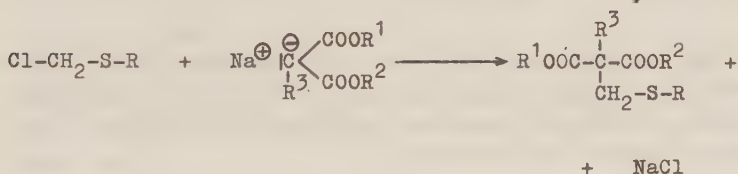
Führt man die Umsetzung von α Halogensulfiden mit Acetessigester jedoch in Gegenwart von BF_3 durch, so lassen sich die

37) H. Böhme u. E. Mundlos, Chem. Ber. 86, 1414 (1953)

Alkyl oder Arylmercaptomethyl substituierten Acetessigester erhalten. Ohne Abspaltung von Mercaptanen verlaufen dagegen die Reaktionen mit monosubstituierten Acetessigestern zu Alkyl oder Arylmercaptomethylderivaten.



In analoger Weise ergibt die Umsetzung der α Halogensulfide mit Natriummalonester oder den monoalkylierten Derivaten Alkylmercaptomethyl-malonester.³⁸⁾

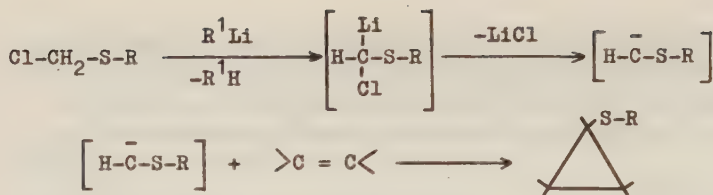


d) Metallorganische Verbindungen

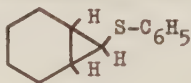
Die Umsetzung von α Halogenthioäthern mit n Butyllithium in Gegenwart von Olefinen führt zu Alkyl oder Arylmercaptocyclopropanen. U.Schöllkopf nimmt an, daß bei diesen Reaktionen über die Stufe der nicht isolierten metallorganischen Verbindungen intermediär Carbene entstehen, die sich elektrophil an die olefinische Doppelbindung addieren.³⁹⁾

38) H.Böhme u.H.Greve, Chem. Ber. 85, 409 (1952)

39) U.Schöllkopf, G.Lehmann, J.Paust u.H.Härtl, Chem. Ber. 97, 1527 (1964)



Während bei den entsprechenden α Halogenäthern die α Eliminierung nur mit lithiumorganischen Reagentien gelingt, setzen sich α Halogensulfide schon mit schwächeren Basen um. Aus Chlormethyl-phenyl-sulfid entsteht mit Kalium tert. butylat als Base in Gegenwart von Cyclohexen 7-Phenylmercapto-norcaran.



Wie die vorstehenden Reaktionen zeigen, setzen sich α Halogensulfide leicht mit nucleophilen Reagentien um. Im folgenden Teil der Arbeit wird nun die Umsetzung mit Alkyliden-triphenylphosphoranen untersucht.

3.1.2. Umsetzungen von α Halogen-thioäthern mit Triphenylphosphinalkylenen.

Die große Neigung der Chlorthioäther mit nucleophilen Verbindungen zu reagieren ließ eine Addition an das Phosphoran oder eine weiter durchgreifende Reaktion erwarten. Denkbar wäre auch eine Reaktionsweise analog den metallorganischen Verbindungen.

3.1.2.1. Präparative Befunde bei der Umsetzung von Tri-
phenylphosphin-äthylen und Chlormethyl-phenyl-
thioäther.

Chlormethyl-phenyl-sulfid wurde mit Äthyliden-triphenylphosphoran im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Die Reaktion setzte sofort ein. Zur vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch über Nacht erwärmt. Nach Abtrennung des aufgetretenen Äthyl-triphenylphosphoniumchlorids verlief die Prüfreaktion auf Triphenylphosphin positiv.⁴⁰⁾ Dies wurde mit Methyljodid entfernt und die Flüssigkeit eingeeengt. Die Enddestillation lieferte zunächst eine hellgelbe Flüssigkeit, die sich aber nach kurzer Zeit braun und schließlich schwarz färbte. Außerdem erbrachte die Kugelrohrdestillation im Hochvakuum eine geringe Menge eines hellgelben Öles, das in der Kälte zu gelben Nadeln erstarrte.

Die Umsetzung von Äthyliden-triphenylphosphoran mit Chlormethyl-phenyl-sulfid im Verhältnis 2:1 ergab bei der Feindestillation eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 1 mm Druck bei 64-66°C lag. Auch in diesem Fall wurde eine geringe Menge der gelben Festsubstanz erhalten, deren Schmelzpunkt bei 40°C lag.

Unter Zuhilfenahme der Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie konnten beide Substanzen schließlich aufgeklärt werden. Die folgenden Abbildungen zeigen die Kernresonanzspektren der erhaltenen Verbindungen.

40) H.J. Bestmann u. H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964)

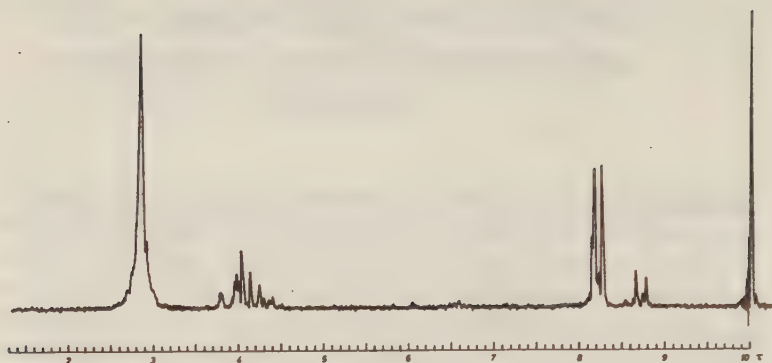


Abb.13 H^1 NMR Spektrum der isolierten Flüssigkeit bei 60 Mc in CCl_4 mit TMS als innerer Standard.

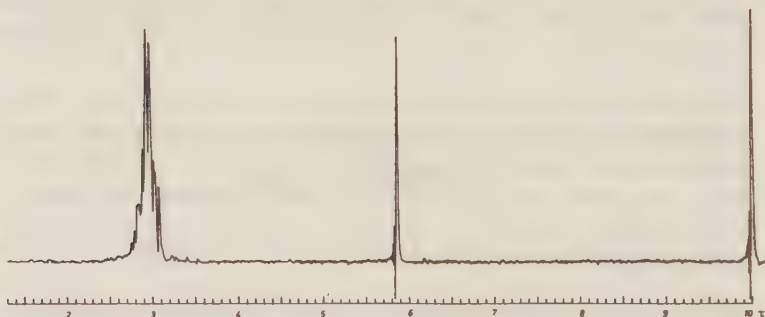


Abb.14 H^1 NMR Spektrum des isolierten Feststoffes bei 60 Mc in CCl_4 mit TMS als innerer Standard.

Die IR und NMR Spektren sowie CH Analysen ergaben, daß es sich bei dem Feststoff um Bis(mercaptophenyl)methan und bei der Flüssigkeit um n Propenyl-phenyl-sulfid handelt.

Dargestellte Vergleichssubstanzen stimmten in den physikalischen Eigenschaften sowie im spektroskopischen Verhalten mit den beiden Verbindungen überein. Als Endprodukte der Umsetzung von Äthyliden-triphenylphosphoran mit Chlormethyl-phenyl-sulfid im Verhältnis 2:1 resultieren somit Äthyl-triphenylphosphoniumchlorid, Triphenylphosphin, n Propenyl-phenyl-sulfid und geringe Mengen Bis(mercaptophenyl)methan.

3.1.2.2. Eine neue Methode zur Darstellung substituierter Vinyl-thioäther.

Die Reaktion aus Alkyliden-triphenylphosphoranen $R-CH=P(C_6H_5)_3$ und Chlormethyl-phenyl-sulfid $Cl-CH_2-S-C_6H_5$ α, β ungesättigte Vinyl-thioäther $R-CH=CH-S-C_6H_5$ darzustellen, gelingt mit den verschiedensten Phosphinalkylenen. Die oben beschriebene Methode zur Darstellung des Propenyl-phenyl-thioäthers ist allgemein anwendbar. Die Alkyliden-triphenylphosphorane sind leicht darstellbar und werden in einem Reaktionsschritt durch Umsetzung mit Chlormethyl-phenyl-sulfid in die substituierten Vinylsulfide überführt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die nach dieser Reaktion dargestellten substituierten Vinyl-phenyl-sulfide.

Tabelle 5. α, β ungesättigte Thioäther $R-CH=CH-S-C_6H_5$ aus Chlormethylsulfid $Cl-CH_2-S-C_6H_5$ und Alkyliden-triphenylphosphoranen $R-CH=P(C_6H_5)_3$.

Ylid	Endprodukt	Siedepunkt	Ausbeute
Athyliden	1-Propenyl-phenyl-sulfid	64-66 °C/1mm	46 %
n Butylen	1-Pentenyl-phenyl-sulfid	102-4 °C/0,3mm	47 %

Ylid	Endprodukt	Siedepunkt	Ausbeute
Hexahydro-benziliden	β Cyclohexyl-vinyl-phenyl-sulfid	129-32°C/0,08mm	44 %
Isopropylen	β Dimethyl-vinyl-phenyl-sulfid	83-5 °C/0,6mm	58 %

Eigenschaften:

Alle dargestellten Verbindungen stellen farblose Flüssigkeiten mit unangenehmen Geruch dar. Ihre Banden im IR Spektrum zeigt die folgende Tabelle

Tabelle 6. Charakteristische Schwingungen der Vinyl-phenyl-thioäther im Infrarot

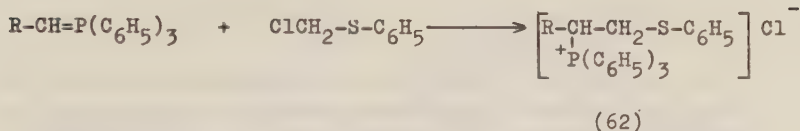
Verbindung	C-H cm ⁻¹	-S-C ₆ H ₅ cm ⁻¹	-CH=CH- cm ⁻¹	-S-CH=CH- cm ⁻¹
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH=CH-S-C ₆ H ₅	3005 2860	1092	1585	953
CH ₃ -CH=CH-S-C ₆ H ₅	3005 2800	1095	1580	940
C ₆ H ₁₁ -CH=CH-S-C ₆ H ₅	3015 2800	1095	1580	955
(CH ₃) ₂ C=CH-S-C ₆ H ₅	3015 2800	1092	1588	980

3.1.2.3. Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit α Halogenthioäthern.

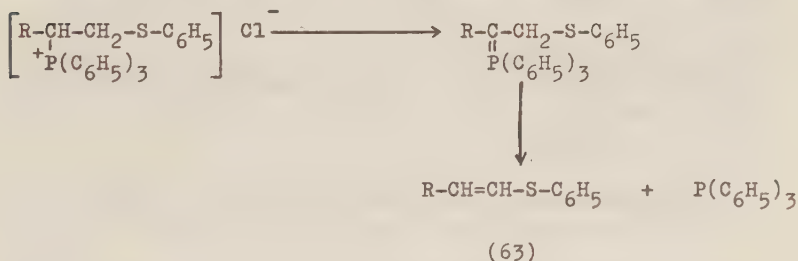
Reaktionsmechanismus A

Die Entstehung α, β ungesättigter Thioäther kann auf folgende Weise erfolgen.

Durch Umsetzung des Phosphinalkylens und Chlormethylphenyl-sulfids bildet sich das Phosphoniumsalz (62).



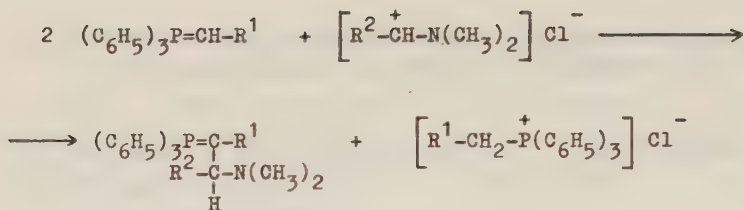
Hieraus entsteht durch Umylidierung und Hofmann Abbau oder durch direkte β Eliminierung, wie sie bei den Umsetzungen der α Halogenester ausführlich behandelt wurde, ein α, β ungesättigter Thioäther (63).



Somit wäre das Auftreten des Phosphoniumsalzes, Triphenylphosphins und des α, β ungesättigten Thioäthers erklärt. Nicht zu verstehen ist das Erscheinen des Bis(mercaptophenyl)-methans. Darüber hinaus ergab die quantitative Betrachtung des Phosphoniumsalzes keine befriedigende Erklärung. Das durch Umylidierung entstandene Phosphoniumsalz lag nämlich stets in etwas zu großer Menge vor.

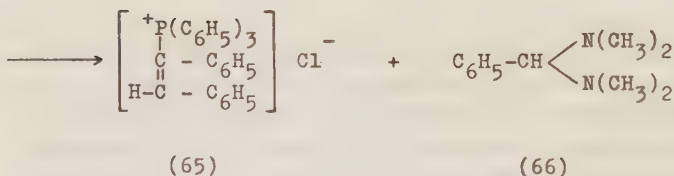
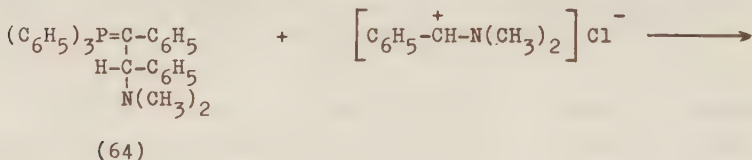
Ähnliche Verhältnisse sind von Umsetzungen von Yliden mit α Chlorarylaminen bekannt.⁴¹⁾ Bei diesen Reaktionen beeinflussen die Substituenten entscheidend die Reaktionsfähigkeit des Phosphorans.

41) J. Popp, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1967



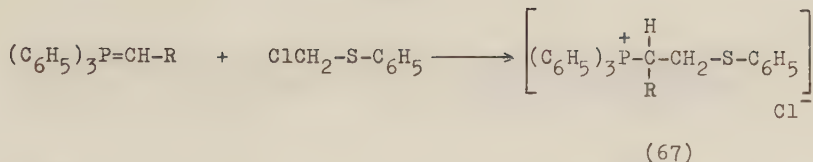
Für $\text{R}^2 = \text{H}$ erhält man stabile Phosphorane $\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_3\text{P=}\overset{\text{R}^1}{\underset{\text{H-C-N(CH}_3\text{)}_2}{\text{C}}}$

Wenn $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, verläuft die Reaktion weiter. Das primär gebildete Ylid (64) zerfällt in Triphenyl-1,2 di-phenylvinyl-phosphoniumchlorid (65) und das Aminoal (66).

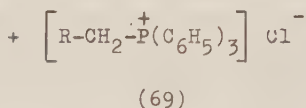


Überträgt man dieses Reaktionsschema auf die Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Chlormethyl-phenyl-sulfid, so ergibt sich folgendes:

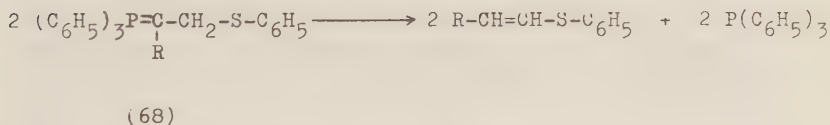
Im ersten Schritt lagert sich Chlormethyl-phenyl-sulfid an die polarisierte C-P Bindung des Phosphorans und bildet das Phosphoniumsalz (67).



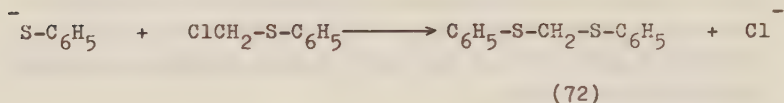
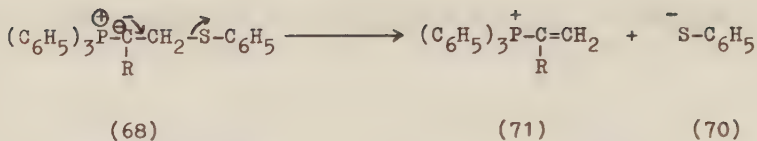
(67) reagiert mit überschüssigem Phosphoran unter Eliminierung des zum Phosphoratom α -ständigen Protons. Dabei entsteht intermediär das Ylid (68) und das Triphenyl-alkylphosphoniumsalz (69).



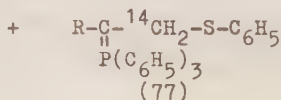
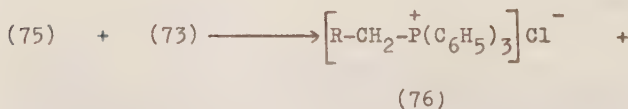
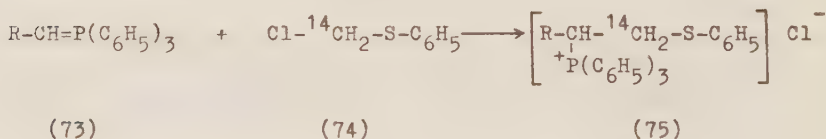
Zwei Moleküle (68) ergeben unter Elektronenverschiebung und Triphenylphosphin Abspaltung α,β ungesättigte Thioäther.



Zu einem geringen Prozentsatz zerfällt (68) jedoch unter Abspaltung des Thiophenolat Anions (70) in das Vinylsalz (71). Das Thiolat Anion (70) reagiert mit noch vorhandenem Chlormethyl-phenyl-sulfid zu Bis(phenylmercapto)methan (72).



Sollte bei dieser Eliminierungsreaktion wirklich ein Vinylsalz entstehen, so müßte es im ausgefallenen Phosphoniumchlorid zu finden sein. Das NMR Spektrum des abgetrennten Phosphoniumsalzes zeigte jedoch nur eine Substanz. Um das darin vermutete Vinyl-triphenylphosphoniumchlorid nachzuweisen, wurde die Umsetzung mit ^{14}C markiertem Chlormethylphenylthioäther wiederholt. Sollte das Vinylsalz entstehen, so müßte ein Teil der Aktivität des eingesetzten Thioäthers $\text{Cl-}^{14}\text{CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ nach folgenden Gleichungen im abfiltrierten Phosphoniumsalz wieder zu finden sein.

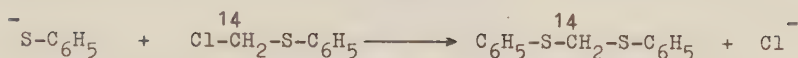




(77)

(78)

(79)



(79)

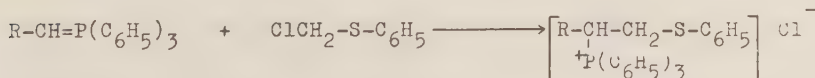
(74)

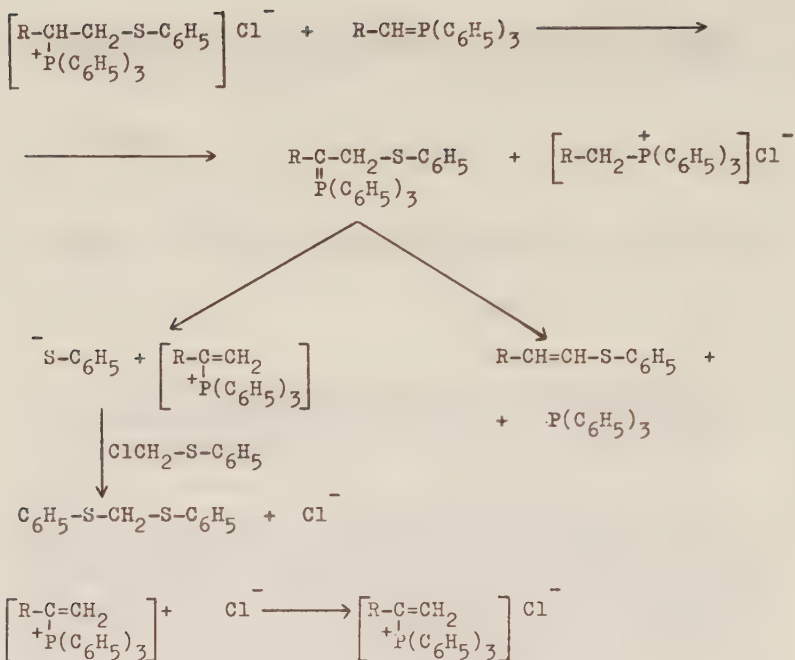
(80)



Das entstandene Phosphoniumhalogenid wurde abfiltriert, gereinigt und vermessen. Die Aktivität des eingesetzten Thioäthers $\text{Cl}-^{14}\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ betrug $25,8 \cdot 10^{12}$ ipm, mMol. Das Phosphoniumsalz zeigte eine Aktivität von $1,016 \cdot 10^{12}$ ipm, mMol, was bewies, daß eine geringe Menge ($\approx 4\%$) Vinyl-triphenylphosphoniumchlorid $\left[\text{R}-\overset{14}{\text{C}}=\text{CH}_2 \right] \begin{array}{c} \uparrow \\ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} \text{Cl}^-$ im Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalz $\left[\text{R}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right] \text{Cl}^-$ zugegen war. Wie aus den Aktivitäten zu ersehen ist, trat das Vinylsalz nur in untergeordnetem Maße auf. Im Kernresonanzspektrum war diese geringe Menge nicht zu bemerken. Sehr gute Übereinstimmung ergab der Vergleich der erhaltenen Mengen des Vinylsalzes und des Mercaptals.

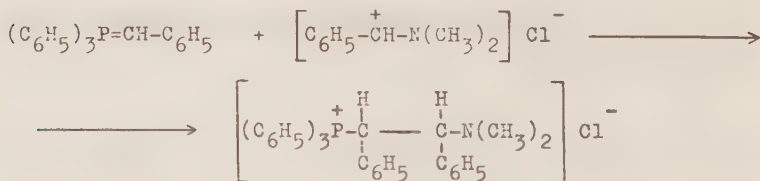
Somit ergibt sich für den gesamten Reaktionsablauf folgendes Reaktionsschema.

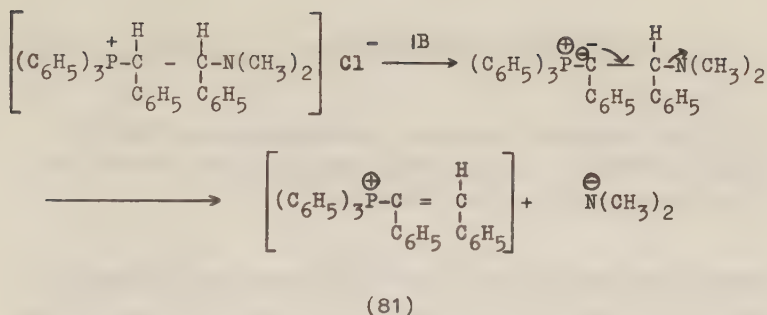




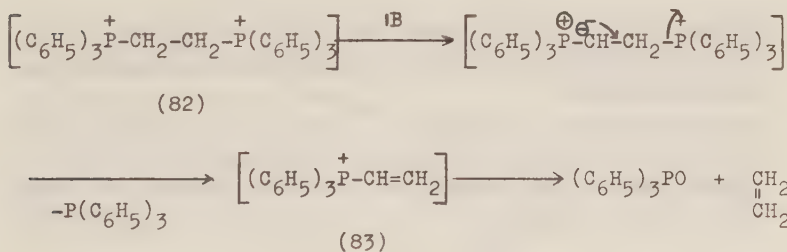
Ähnliche Eliminierungen wurden auch bei anderen Umsetzungen beobachtet.

1) Die schon erwähnte Umsetzung von Benziliden-triphenylphosphoran mit α Chlorbenzyltrimethylamin ergibt α,β Diphenylvinyl-triphenylphosphoniumchlorid (81).

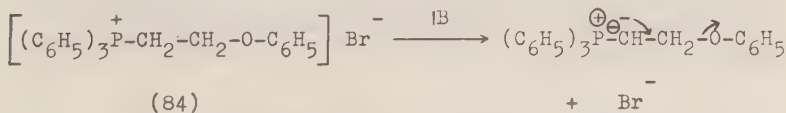




2) Behandelt man das Bisphosphoniumsalz (82) mit Basen, zerfällt es in Triphenylphosphin und Triphenyl-vinyl-phosphoniumbromid (83)⁴²⁾. (83) geht unter der Einwirkung der Base in Triphenylphosphinoxid und Äthylen über.

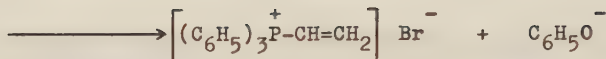


3) Bei der Einwirkung von Basen spaltet Triphenyl(2phenoxy)-äthyl-phosphoniumbromid (84) das Phenolat Anion ab und ergibt Triphenyl-vinyl-phosphoniumbromid.⁴³⁾

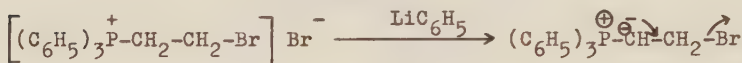


42) G. Wittig, H. Eggers u. P. Dufner, Liebigs. Ann. Chem. 619, 10 (1958)

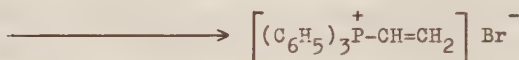
43) E. E. Schweizer u. R. D. Bach, J. Org. Chem. 29, 1746 (1964)



4) Bei Triphenyl-2bromoäthyl-phosphoniumbromid (85) bewirkt die Einwirkung von Lithiumphenyl einen Zerfall in Triphenyl-vinyl-phosphoniumbromid.⁴⁴⁾



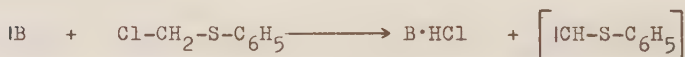
(85)



Reaktionsmechanismus B

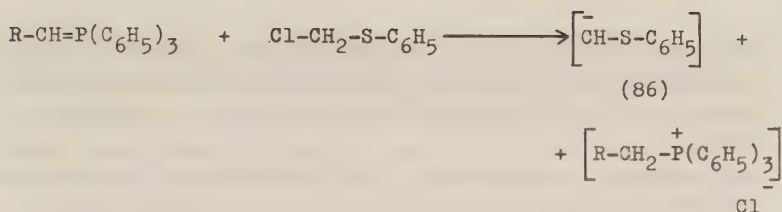
Eine zweite Möglichkeit der Einwirkung von Phosphinalkyl-
lenen auf α -Halogenthioäther ist durch die Bildung eines
Carbens gegeben.

Aus Arbeiten von U.Schöllkopf³⁹⁾ ist bekannt, daß α -Halogen-
thioäther mit starken Basen wie lithiumorganischen Verbin-
dungen oder Kalium tert. Butylat unter Bildung von Carbenen
zu reagieren vermögen.

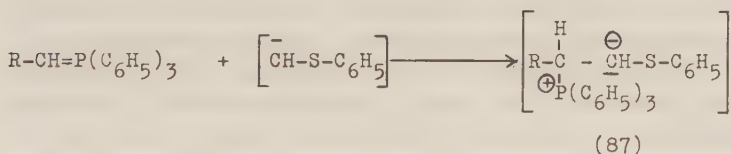


Setzt man ein α -Halogensulfid mit einem Alkyliden-triphenyl-
phosphoran um, entzieht zunächst das Ylid dem Halogensulfid
ein Proton. Unter Cl^- Eliminierung entsteht hieraus das
Phenylmercapto-carben (86).

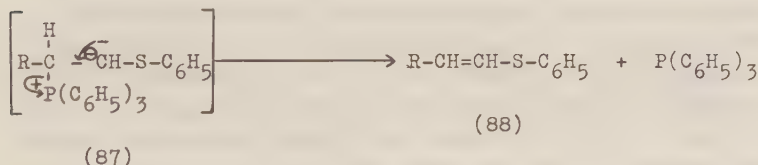
44) D.Seyferth u. J. Fogel, J. Organomet. Chemistry 6, 205 (1966)



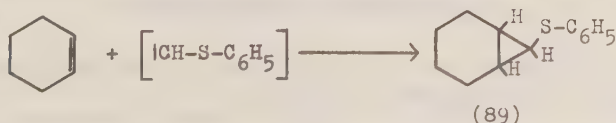
In einem weiteren Reaktionsschritt erfolgt sofort Anlagerung des Carbens (86) an die aktivierte C-P Bindung des Ausgangs-ylids zur Verbindung (87).



Durch Elektronenverschiebung unter gleichzeitigem Austritt der Triphenylphosphin Gruppe entsteht aus (87) der α,β ungesättigte Thioäther (88).



Das Carben $[\text{CH-S-C}_6\text{H}_5]$ läßt sich nachweisen, wenn die Umsetzung zwischen dem Ylid und Chlormethyl-phenyl-sulfid in Gegenwart eines Überschusses an Cyclohexen vorgenommen wird. In diesem Fall bildet sich neben dem α,β ungesättigten Thioäther $\approx 10\%$ 7-Phenylmercaptanonorcaran (89).



Die gaschromatographische Untersuchung des 7-Phenylmercaptonorcarans (89) und der Vergleich mit einer synthetisierten Substanz ergab vollkommene Übereinstimmung der Retentionszeiten.

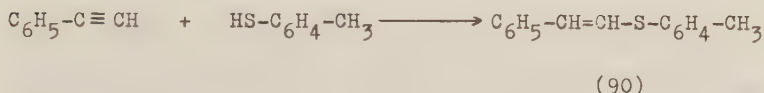
Oben stehende Reaktion zeigt das Auftreten des Phenylmercaptocarbens. Die quantitative Erfassung des Carbens gelingt jedoch nicht. Obwohl für die Abfangreaktion ein großer Überschuß an Cyclohexen vorliegt, wird das Carben doch bevorzugt mit der aktivierten C-P Bindung des Phosphinalkylens reagieren und sich somit einem quantitativen Nachweis entziehen. Wird nämlich die Umsetzung in der Weise durchgeführt, daß $\text{ClCH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ und Cyclohexen zu der benzolischen Ylidlösung gegeben werden erhält man ausschließlich den α, β ungesättigten Thioäther. Damit ist bewiesen, daß das entstehende Carben in diesem Fall überhaupt nicht mit der Doppelbindung des Cyclohexens reagiert. Eine quantitative Aussage über die Bildung des Carbens ist deswegen nicht möglich.

Abschließend kann gesagt werden, daß beide Reaktionsmechanismen sicherlich nebeneinander auftreten. Die Bildung des Bis(mercaptophenyl)methans und des Vinyl-triphenylphosphoniumsalzes spricht für den Mechanismus A, während die Entstehung des Norcaranderivates bei der Umsetzung von Äthyliden-triphenylphosphoran und Chlormethyl-phenyl-sulfid in Gegenwart von Cyclohexen die Bildung des Carbens bestätigt. Welcher der beiden Mechanismen bevorzugt abläuft konnte bisher nicht geklärt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß mit zunehmender Basizität des Ylids die Bildung des Carbens in verstärktem Maße erfolgt.

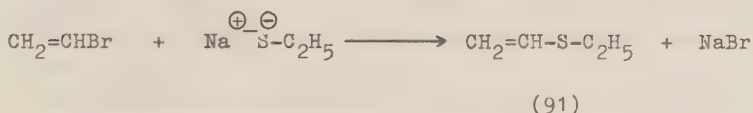
3.1.3. Andere Methoden zur Darstellung von Vinyl und substituierten Vinylthioäthern.

In der Literatur sind einige Methoden zur Synthese substituierter Vinylsulfide beschrieben.

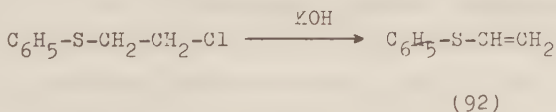
1) Aus Acetylenen und Mercaptanen bilden sich mit Alkali-hydroxiden oder Alkalihydrogensulfiden als Katalysatoren Vinylsulfide. E. Kohler und H. Potter erhielten auf diese Weise durch Addition von p Thiokresol an Phenylacetylen β Phenyl-vinyl-p-tolyl-sulfid (90) ⁴⁵⁾.



2) L. Loeverich, J. Losen und A. Dierichs setzten Vinylbromid mit Natriummercaptiden unter Bildung von Vinylthioäthern (91) um. ⁴⁶⁾ (Ausbeute 30 %)



3) Substituierte Vinylsulfide entstehen nach F. Montanari durch Abspaltung von HCl mittels Basen aus Halogenalkyl-sulfiden. Beispielsweise bildet sich aus Phenyl- β chlor-äthylsulfid durch Einwirkung von KOH das Phenyl-vinyl-sulfid (92) in 83 % Ausbeute. ⁴⁷⁾



4) Eine ausgezeichnete Methode substituierte Vinylsulfide darzustellen bietet die Umsetzung von Triphenyl-mercapto-

45) E. P. Kohler u. H. Potter, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1316 (1935)

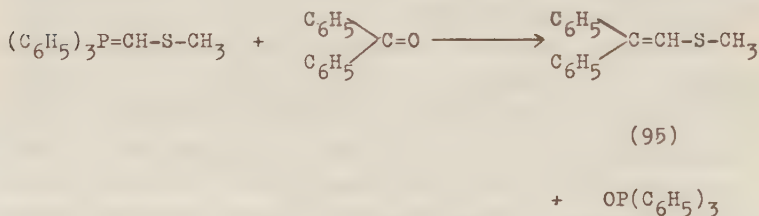
46) L. Loeverich, L. Losen u. A. Dierichs, Chem. Ber. 60, 950 (1927)

47) F. Montanari, Lit. Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 14, 55
(1956)

alkyl-phosphoranen mit Carbonylverbindungen.⁴⁸⁾ Das aus Chlormethyl-methyl-sulfid und Triphenylphosphin erhältliche Phosphoniumsalz (93) bildet mit Phenyllithium das Phosphoran (94).



Bei der anschließenden Umsetzung mit Benzophenon entsteht in 84 % Ausbeute $\beta\beta'$ -Diphenyl-vinyl-methyl-sulfid (95) und Triphenylphosphinoxid.



5) Weitere Möglichkeiten substituierte Vinylsulfide darzustellen ergeben sich aus Isomerisierungen der entsprechenden Allylsulfide. D.S. Tarbell und M.A. Mc Call isomerisierten zum Beispiel Allyl-phenyl-sulfid (96) zu Propenyl-phenyl-sulfid (97) in 50 % Ausbeute.⁴⁹⁾



48) G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961)

49) D.S. Tarbell u. M.A. Mc Call, J. Amer. Chem. Soc. 74, 48 (1952)

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines zur Arbeitsmethodik

4.1.1. Methoden zur Gewinnung quartärer Phosphoniumsalze

Die Darstellung quartärer Phosphoniumsalze gelingt durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit tertiären Phosphinen. Dabei lassen sich folgende Möglichkeiten unterscheiden.

- 1) Die direkte Reaktion von Triphenylphosphin mit flüssigen Alkylhalogeniden ^{50,51)}
- 2) Die Umsetzung beider Komponenten in einem Lösungsmittel ⁵²⁾
- 3) Die Vereinigung fester Halogenverbindungen mit Triphenylphosphin in der Schmelze ¹²⁾
- 4) Die Umsetzung von Hydroxylverbindungen mit Triphenylphosphinhydrogenhalogeniden ⁵³⁾
- 5) Aus Verbindungen mit polarisierten C=C Doppelbindungen mit Triphenylphosphinhydrogenhalogeniden ⁵⁴⁾
- 6) Aus quartären Ammoniumsalzen von Mannichbasen mit Triphenylphosphin ⁵⁵⁾

Leichter flüchtige Alkylhalogenide werden im Bombenrohr, weniger flüchtige in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol,

50) G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)

51) A. Michaelis u. H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885)

52) R. Mechoulam u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4386 (1958)

53) A. Pommer, Angew. Chem. 72, 811 (1960)

54) H. Hoffmann, Chem. Ber. 94, 1331 (1961)

55) H. Hellmann u. C. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 640, 79 (1961)

Äther usw. zur Reaktion gebracht. In manchen Fällen können die Umsetzungen auch in stärker polaren Lösungsmitteln durchgeführt werden. Bei bifunktionellen Alkylhalogeniden sind diese Umsetzungen jedoch von der Natur des verwendeten Lösungsmittels abhängig. Erhält man z.B. in Benzol nur die monofunktionellen Phosphoniumsalze, gestattet die Verwendung polarer Solventien die Bildung der entsprechenden bifunktionellen Verbindungen.⁵⁶⁾ Die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzbildung ist neben der Art des Alkylrestes stark von der Halogenverbindung abhängig. Sie nimmt von den Chloriden zu den Jodiden zu. Wegen der geringen Licht- und Temperaturbeständigkeit der Phosphoniumjodide werden jedoch praktisch nur die Bromide dargestellt. Die Reinigung der entstandenen Salze kann durch Umkristallisation aus Wasser bzw. Umfällung aus Methylenchlorid mit Essigester oder Äther erfolgen. Dabei werden von den Phosphoniumsalzen oft größere Mengen an Lösungsmitteln zurückgehalten, die durch Erhitzen im Vakuum über P_2O_5 auf ca. $100^\circ C$ entfernt werden.

4.1.2. Darstellung der Phosphinalkylene

Triphenylphosphinalkylene werden durch Halogenwasserstoffentzug aus den quartären Phosphoniumsalzen mittels starker Basen dargestellt. Das in α Stellung zum Phosphoratom befindliche Proton wird dabei eliminiert. Als Basen kommen meist Natriumamid⁵⁰⁾, metallorganische Verbindungen (Lithiumphenyl)⁵⁷⁾, Natriumalkoholat⁵⁷⁾ und Dimethylsulfoxid und NaH⁵⁸⁾ zur Anwendung. Die Abspaltung des Halogenwasser-

56) K. Friedrich u. H. G. Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959)

57) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959)

58) R. Greenwald, M. Chaykovsky u. E. Corey, J. Org. Chem. 28, 1128 (1963)

stoffs gelingt bei Phosphoniumsalzen mit Carboalkoxy oder Carbonylgruppen bereits durch Zugabe wässriger Alkalilauge. Hierbei entstehen infolge Resonanzstabilisierung luft- und feuchtigkeitsbeständige, in Wasser unlösliche Ylide. Im allgemeinen sind die Alkyliden-triphenylphosphorane jedoch sehr instabil. Zu ihrer Darstellung wurde in dieser Arbeit die Natriumamid Methode benutzt. Die Salze müssen dabei absolut trocken und unter Ausschluß von Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden.

4.2. Dargestellte Phosphoniumsalze

- 1) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid ^{51,58)}
Smp = 311-314°C (Lit. ⁵⁸⁾ Smp: 314-315°C)
- 2) α Phenyläthyl-triphenylphosphoniumchlorid ⁵⁹⁾
Smp = 253°C (Lit. ⁵⁹⁾ Smp: 253°C)
- 3) Triphenyl- γ phenylpropyl-phosphoniumbromid ⁶⁰⁾
Smp = 205°C (Lit. ⁶⁰⁾ Smp: 205°C)
- 4) Triphenyl-n butyl-phosphoniumbromid ⁵²⁾
Smp = 242°C (Lit. ⁵²⁾ Smp: 242-243°C)
- 5) Triphenyl-hexahydrobenzyl-phosphoniumbromid ⁶¹⁾
Smp = 225-226°C (Lit. ⁶¹⁾ Smp: 225-228°C)
- 6) Triphenyl-sec.butyl-phosphoniumbromid ⁶¹⁾
Smp = 235-238°C (Lit. ⁶¹⁾ Smp: 235-238°C)

59) H. Issler, Dissertation Zürich 1924

60) H. Hartung, Dissertation TH München 1964

61) O. Kratzer, Dissertation TH München 1963

- 7) Triphenyl-isopropyl-phosphoniumbromid ⁶²⁾
 $\text{Smp} = 241-242^\circ\text{C}$ (Lit. ⁶²⁾ $\text{Smp}: 238-239^\circ\text{C}$
- 8) Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid ⁶³⁾
 $\text{Smp} = 203^\circ\text{C}$ (Lit. ⁶³⁾ $\text{Smp}: 203-205^\circ\text{C}$
- 9) Triphenyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid ⁶⁴⁾
 $\text{Smp} = 166^\circ\text{C}$ (Lit. ⁶⁴⁾ $\text{Smp}: 163^\circ\text{C}$
- 10) Phenylmercaptomethyl-triphenylphosphoniumchlorid

$$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$$

0,2 Mol (5,24 g) Triphenylphosphin werden mit 0,2 Mol (3,17 g) Chlormethyl-phenyl-sulfid in 30 cm³ Xylol 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Dabei fällt das farblose Salz aus. Es wird mit Benzol gewaschen, aus CH₂Cl₂/Essig-ester umgefällt und getrocknet. $\text{Smp}: 224-226^\circ\text{C}$

Analyse: C₂₅H₂₂PSCl (420,95)

Ber: C 71,34 % H 5,27 %

Gef: C 71,69 % H 5,47 %

NMR Spektrum: (C₆H₅)₃P- Protonen bei 2,43τ;
 -S-C₆H₅ Protonen bei 2,89τ;
 (C₆H₅)₃P-CH₂-S- Duplett bei 4,43τ;
 Lösungsmittel CDCl₃

-
- 62) U. Fagerlund u. D. Idler, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6473 (1957)
 - 63) G. Wittig u. D. Wittenberg, Liebigs. Ann. Chem. 606, 1 (1957)
 - 64) O. Isler, Helv. Chim. Acta. 40, 1242 (1957)

4.3. Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit
 α Brom bzw. Jodcarbonsäureestern im Verhältnis 2:1
Synthese α, β ungesättigter Carbonsäureester.

Aus dem Triphenyl-alkyl-phosphoniumhalogenid wird nach der Natriumamid Methode das Triphenylphosphinalkylen dargestellt. Zu einer filtrierten Lösung des Ylids in absolutem Benzol gibt man unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß die Brom bzw. Jodverbindung und erhitzt das Gemisch. Die Reaktionsgeschwindigkeit und -dauer ist von den Yliden und eingesetzten Halogenestern abhängig. Die Entfärbung der Ylidlösung zeigt das Ende der Reaktion. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, die Flüssigkeit mit Methyljodid versetzt und 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Dabei scheidet sich Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid ab. Nach Abtrennung des Niederschlages und vorsichtigem Einengen der Flüssigkeit wird der Rückstand destilliert.

4.3.1. α Methylzimtsäureäthylester $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-COOC}_2\text{H}_5$

Ansatz: 19,44 g (50 mmol) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid

4,52 g (25 mmol) α Brompropionsäureäthylester

Reaktionsdauer: 10 Stunden

Ausbeute: 2,8 g = 59 % d.Th.

Siedepunkt $K_{p14} = 141-3^\circ\text{C}$ (Lit.⁶⁵⁾ $K_{p12}: 142-3^\circ\text{C}$

65) H. Rupe, Liebigs. Ann. Chem. 395, 136 (1913)

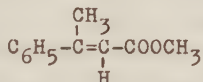
Analyse: $C_{12}H_{14}O_2$ (190,24)

Ber: C 75,75 % H 7,41 %

Gef: C 75,70 % H 7,26 %

IR Spektrum: CH Valenzschwingung $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$
CO Valenzschwingung $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$

4.3.2. β Methylzimtsäuremethylester



Ansatz: 20,15 g (50 mMol) Triphenyl- α phenyläthyl-
phosphoniumchlorid
3,83 g (25 mMol) Bromessigsäuremethylester

Reaktionsdauer: 10 Minuten

Ausbeute: 2,6 g = 59 % d.Th.

Siedepunkt: $Kp_{13} = 128-9^\circ C$ (Lit.⁶⁶) $Kp_{26} : 152^\circ C$

IR Spektrum: CH Valenzschwingung $\nu = 2910 \text{ cm}^{-1}$
CO Valenzschwingung $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$

4.3.3. ω Phenyl-butadiencarbonsäuremethylester



Ansatz: 19,44 g (50 mMol) Triphenyl-benzyl-
phosphoniumchlorid
4,48 g (25 mMol) γ Bromcrotonsäuremethylester

66) G.Schroeter, Chem.Ber.40,1589 (1907)

69) S.Sircar, J.Chem.Soc.London 1928, 54

Analyse: $C_{10}H_{16}O_2$ (168,2)

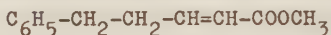
Ber: C 71,4 % H 9,60 %

Gef: C 71,6 % H 9,80 %

IR Spektrum: CH Valenzschwingung $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$

CO Valenzschwingung $\nu = 1715 \text{ cm}^{-1}$

4.3.5. δ -Phenyl-penten(2)säuremethylester



Ansatz: 18,44 g (40 mMol) γ -Phenyl-propyl-triphenyl-phosphoniumbromid

4,0 g (20 mMol) Jodessigsäuremethylester

Bei Zugabe des Jodesters tritt sofort Entfärbung ein.

Siedepunkt $K_{p_{0,1}} = 90^\circ C$

Ausbeute: 2,7 g = 71 % d.Th.

Analyse: $C_{12}H_{14}O_2$ (190,3)

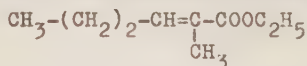
Ber: C 75,75 % H 7,38 %

Gef: C 75,31 % H 7,31 %

IR Spektrum: CH Valenzschwingung $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$

CO Valenzschwingung $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$

4.3.6. 2-Methyl-hexen(2)säureäthylester



Ansatz: 19,97 g (50 mMol) Triphenyl-n butyl-phosphoniumbromid

11,40 g (50mMol) α -Jodpropionsäureäthylester

Reaktionsdauer: 36 Stunden

Triphenylphosphin-butylden und α Jodpropionsäureester werden im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht, da durch die lange Reaktionsdauer α Jodpropionsäureester von entstehendem Triphenylphosphin verbraucht wird.

Siedepunkt $Kp_{12} = 72^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 3,15 g = 55 % d.Th

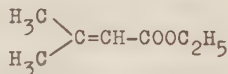
Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156,23)

Ber: C 69,19 % H 10,32 %

Gef: C 69,00 % H 10,20 %

IR Spektrum CH Valenzschwingung $\nu = 2860 \text{ cm}^{-1}$
CO Valenzschwingung $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$

4.3.7. $\beta\beta'$ Dimethyl-acrylsäureäthylester



Ansatz: 19,27 g (50 mMol) Triphenyl-isopropyl-
phosphoniumbromid
10,7 g (50 mMol) Jodessigsäureäthylester

Die Umsetzung von sekundären Phosphinalkylenen mit Jodestern führt nur im Verhältnis 1:1 zum Ziel. Das durch Hofmann Abbau entstehende Triphenylphosphin reagiert sofort mit dem eingesetzten Jodester zu Triphenyl-carboalkoxymethyl-phosphoniumjodiden. Bei Zugabe des Jodesters tritt sofort Entfärbung ein.

Ausbeute: 2,05 g = 63 % d.Th.

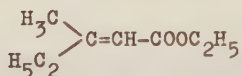
Siedepunkt $K_p = 154-5^\circ\text{C}$

(Lit.⁶⁹) $K_p: 154-5^\circ\text{C}$

IR Spektrum: CH Valenzschwingung $\nu = 2900\text{ cm}^{-1}$

CO Valenzschwingung $\nu = 1705\text{ cm}^{-1}$

4.3.8. (β Methyl- β äthyl)acrylsäureäthylester



Ansatz: 19,97 g (50 mMol) Triphenyl-sec.butyl-
phosphoniumbromid

10,7 g (50 mMol) Jodessigsäureäthylester

Bei Zugabe des Jodesters tritt sofort Entfärbung ein.

Siedepunkt $K_{p,12} = 63-4^\circ\text{C}$

(Lit.⁷⁰) $K_p: 176^\circ\text{C}$

Ausbeute: 1,81 g = 51 % d.Th.

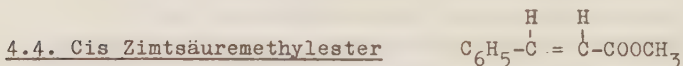
Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142,2)

Ber: C 67,57 % H 9,92 %

Gef: C 67,78 % H 9,58 %

IR Spektrum CH Valenzschwingung $\nu = 2920\text{ cm}^{-1}$

CO Valenzschwingung $\nu = 1705\text{ cm}^{-1}$



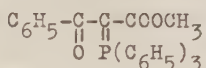
a) Phenyl-propiolsäuremethylester ⁷⁾

6,7 g (20 mMol) Triphenyl-carbomethoxy-methylen werden

69) M.Weinig, Liebigs. Ann. Chem. 280, 252 (1894)

70) F.Fichtner u.E.Gisiger, Chem. Ber. 42, 4707 (1910)

unter Erwärmen in 50 cm³ trockenem Benzol gelöst. Die erkaltete Lösung versetzt man unter kräftigem Rühren tropfenweise mit der Lösung von 1,4 g (10 mmol) frisch destilliertem Benzoylchlorid in 10 cm³ Benzol, läßt 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen und filtriert dann vom ausgefallenen Phosphoniumsalz ab. Aus dem Filtrat wird das Benzol abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird aus Methanol/Wasser oder Essigester/Petroläther unkristallisiert.



Smp = 136-7°C

1,0 g des Triphenylphosphin-carbomethoxy-benzoylmethylens wird am rotierenden Kugelrohr im Vakuum langsam auf 210-225°C erhitzt. Nach etwa 15 Minuten ist bei einem Druck von 0,05 Torr neben dem Phenylpropionlsäureester auch die Hauptmenge an Triphenylphosphinoxid übergegangen. Die nochmalige Destillation ergibt eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 16 Torr bei 132-3°C liegt.

Analyse: C₁₀H₈O₂ (160,17)

Ber: C 75,00 % H 5,04 %

Gef: C 75,32 % H 5,20 %

b) Hydrierung des Phenyl-propionlsäuremethylesters

4,8 g (30 mmol) C₆H₅-C≡C-COOCH₃ werden mit 0,5 g Lindlar Katalysator in 30 ml Methanol hydriert. Nachdem die berechnete Menge Wasserstoff (=672 ml) aufgenommen ist wird vom Katalysator abfiltriert, das Methanol entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Der Siedepunkt des cis Zimtsäuremethylesters liegt bei 11 Torr bei 116°C. Die Ausbeute beträgt 3,7 g. Für weitere Untersuchungen wird der cis Zimtsäuremethylester gaschromatographisch an einer 3,5 m SL 30 Säule gereinigt.

NMR Spektrum des cis Zimtsäuremethylesters

Phenylprotonen bei 2,39 τ und 2,71 τ

(cis -CH=CH-) 2 Dupletts bei 3,19 τ u. 4,14 τ zentriert

Kopplungskonstante $J_{AB} = 12,5$ Hz

(-COOCH₃) Singulett bei 6,39 τ

Die anderen Vergleichssubstanzen cis δ Phenylpenten(2)-säureester, cis Hexen(2)säureester, cis β Cyclohexyl-acryl-ester und cis Crotonsäureester werden analog 4.4. hergestellt und gaschromatographisch gereinigt.

4.5. Versuche über den Einfluß von Phosphinalkylenen, Triphenylphosphin und Methyljodid auf die Um-lagerung von cis/trans Zimtsäuremethylester.

Umsetzung von cis bzw. trans Zimtsäuremethylester mit Benziliden-triphenylphosphoran.

1,5 g cis bzw. trans Zimtsäuremethylester werden zu einer benzolischen Lösung von 20 mmol Benzilidentriphenylphosphoran gegeben, eine Stunde erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt. Nach Vernichtung des Ylids durch Methanol wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand destilliert. Die nachfolgende gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes an einer Säule (Durchmesser 3mm, Länge 3,5 m, Säulenfüllung 5% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb W, Trägergas N₂, Temperatur 130°C) zeigte, daß bei obigen Bedingungen keine Veränderung des cis bzw. trans zimtsäuremethylesters erfolgt.

Umsetzung von cis bzw.trans Zimtsäuremethylester mit Triphenylphosphin und Methyljodid.

1 g cis bzw.trans Zimtsäuremethylester wird mit 1 g Triphenylphosphin in 20 ml Benzol 1 Stunde am Rückfluß erhitzt.Nach Zugabe der äquivalenten Menge Methyljodid wird das Gemisch noch weitere 2 Stunden bei der Siedetemperatur des Benzols gehalten und das Triphenyl-methylphosphoniumjodid abgetrennt.Die Entfernung des Lösungsmittels und nachfolgende Gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes ergeben keine Umlagerung von cis bzw.trans Zimtsäuremethylester.

Versuche über den Einfluß der Temperatur auf die Umlagerung von cis in trans Zimtester.

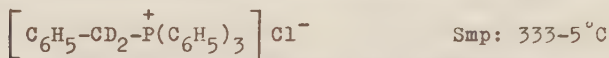
2 g cis Zimtester werden in 20 ml Benzol 2 Stunden am Rückfluß erhitzt.Nach Entfernung des Lösungsmittels wird die Flüssigkeit gaschromatographiert.Hierbei ergibt sich keinerlei Veränderung des cis Produkts.Wird jedoch cis Zimtsäuremethylester auf etwa 180°C erhitzt,so kann eine Umlagerung in das trans Produkt zu 20 % festgestellt werden.Bei nochmaliger längerer Destillation beträgt die Umlagerung bereits 40-50 %.Aus diesem Grund ist bei der Destillation des Reaktionsproduktes eine zu hohe Temperatur zu vermeiden.

4.6. Versuche über den Austausch des zum Phosphoratom ständigen Protons durch Deuterium in Benziliden- triphenylphosphoran.

α,α' -deuteriertes Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid ⁷¹⁾
13,8 g (35 mmol) Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid wer-

71) H.Schlosser,Chem.Ber.97,3219 (1964)

den durch kurzes Rückfließen in 25 ml eines Gemisches (Volumenverhältnis 40:60) aus D₂O und 1,2 Dimethoxy-äthan gelöst. Nachdem man 0,13 g wasserfreies Na₂CO₃ in konzentrierter D₂O Lösung hinzugefügt hat wird das Gemisch 5 Stunden bei 60°C gehalten. Anschließend wird mit DCl/D₂O schwach angesäuert, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand am Soxhlet mit Methylenchlorid extrahiert. Beim Abkühlen kristallisiert das Phosphoniumsalz wieder aus. Zusammen mit dem Anteil, der sich nach Versetzen der Mutterlauge mit Essigester abscheidet, isoliert man 13,4 g (97 % d.Th) deuteriertes Phosphoniumsalz.



Umsetzung von C₆H₅-CH=P(C₆H₅)₃ mit $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CD}_2\text{-P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right] \text{Cl}^-$

20 mMol Benzilidentriphenylphosphoran in 100 ml Benzol werden mit 10 mMol $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CD}_2\text{-P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right] \text{Cl}^-$ versetzt und 2 Stunden gerührt. Unter Stickstoff wird das Benzylsalz wieder abfiltriert, mit Benzol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Nachfolgend wird es kernresonanzspektroskopisch untersucht. Hierbei zeigt sich, daß kein Austausch durch Deuterium eingetreten ist.

4.7. Reaktion von Triphenylphosphin-hexahydrobenzylen mit Chloressigsäuremethylester in n-Pentan.

Darstellung von 1,2,3, Cyclopropantricarbonsäure-trimethylester.

17,5 g (40 mMol) Triphenyl-hexahydrobenzyl-phosphoniumbromid werden durch die Natriumamid Methode zum Triphenylphosphin-hexahydrobenzylen umgesetzt. Das Ylid wird in 250 ml n Pentan aufgenommen und eine halbe Stunde er-

hitzt. Wegen der schlechten Löslichkeit des Phosphorans in n Pentan wird vom NaBr nicht abfiltriert. Zu dieser Suspension gibt man nun 4,32 g (40 mMol) Chloressigsäuremethylester. Es tritt augenblicklich Entfärbung der Ylidlösung und Abscheidung eines farblosen Phosphoniumsalzes ein. Danach wird noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel vorsichtig entfernt. Den Cyclopropantricarbonsäuremethylester gewinnt man durch Vakuumdestillation am rotierenden Kugelrohr und anschließender Umkristallisation aus n Pentan.

Schmelzpunkt Smp = 58°C

Ausbeute: 1,5 g = 52 % d.Th.

Analyse: $C_9H_{12}O_6$ (216,19)

Ber: C 50,00 % H 5,59 %

Gef: C 49,93 % H 5,53 %

NMR Spektrum: ($-COOCH_3$) Singulett bei 6,35 τ

Cyclopropanprotonen Multiplett von 7,13-
-7,56 τ Lösungsmittel $CDCl_3$

4.8. Reaktion von Triphenylphosphin-hexahydrobenzylen
mit Chloressigsäuremethylester in Gegenwart von
Crotonsäuremethylester.

Ansatz: 13,2 g (30 mMol) Triphenylphosphin-hexahydro-
benzyl-phosphoniumbromid
5,26 g (30 mMol) Chloressigsäuremethylester
6,01 g (60 mMol) Crotonsäuremethylester

30 mMol Chloressigsäuremethylester und 60 mMol Crotonsäuremethylester werden tropfenweise zur Ylidlösung gegeben. Die Reaktion setzt sofort ein.

Aufarbeitung analog 4.7.

Nach der Destillation am Kugelrohr wird die Flüssigkeit gaschromatographisch untersucht. Dabei zeigen sich zwei Substanzen

- a) 87 % 1,2,3-Cyclopropanetricarbonester
- b) 13 % 1-Methyl,2,3-cyclopropandicarbonester

Die Auftrennung der beiden Cyclopropanester erfolgt gaschromatographisch an einer 3,5 m mit 25 % SE 30 auf Chromosorb W belegten Säule bei 165°C.

1-Methyl-2,3cyclopropandicarbonsäuredimethylester

Siedepunkt $Kp_{14} = 110-112^{\circ}C$

Analyse: $C_8H_{12}O_4$ (172,18)

Ber: C 55,81 % H 7,03 %

Gef: C 55,95 % H 7,40 %

NMR Spektrum: $(-COO\text{CH}_3)$ 2 Singulets bei 6,3 τ u. 6,35 τ

Cyclopropanprotonen



Methylgruppe am Cyclopropanring



1-Methyl,cyclopropan2,3-dicarbonsäuredimethylester wird gleichzeitig als Vergleichssubstanz aus Crotonsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester

- a) durch thermische Behandlung und
 - b) durch Belichtung mit UV Licht
- hergestellt.

Beide Substanzen zeigen keinerlei Unterschiede zu dem nach dem neuen Verfahren dargestellten 1-Methyl,cyclopropan-2,3-dicarbonensäuredimethylester.

4.9. Reaktion von Triphenylphosphin-hexahydrobenzylen mit Chlorbernsteinsäuredimethylester.

Aus 13,2 g (30 mMol) Hexahydro-triphenylphosphoniumbromid wird nach der Natriumamid Methode das Hexahydrobenziliden-triphenylphosphoran dargestellt. Zu einer benzolischen Lösung dieses Ylids läßt man langsam 5,4 g (30 mMol) Chlorbernsteinsäuredimethylester zutropfen. Dabei fällt sofort ein farbloses Phosphoniumsalz aus und gleichzeitig tritt Aufhellung und Entfärbung der tiefroten Flüssigkeit ein. Nach Entfernung des Lösungsmittels über eine Kolonne und anschließender Kugelrohrdestillation im Vakuum erhält man das Rohprodukt des Fumarsäuredimethylesters. Die anschließende Sublimation ergibt farblose Nadeln mit dem Schmelzpunkt 101°C

Ausbeute: 2,4 g = 55,5 % d.Th

Analyse: $C_6H_8O_4$ (144,12)

Ber: C 49,99 % H 5,58 %

Gef: C 49,67 % H 5,50 %

IR Spektrum : CH Valenzschwingung $\nu = 2870 \text{ cm}^{-1}$
CO Valenzschwingung $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$
CC Deformationsschwingung transOlefin
 $\nu = 992 \text{ cm}^{-1}$

4.9.1. Reaktion von Triphenylphosphin-n butylen mit
Chlorbernsteinsäuredimethylester.

Ansatz: 11,97 g (30 mMol) N-Butyl-triphenylphosphonium-
bromid
5,4 g (30 mMol) Chlorbernsteinsäuredimethyl-
ester

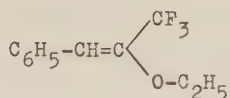
Aufarbeitung analog 4.9.

Ausbeute: 2,6 g = 60 % d.Th.

4.10. Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit
Trifluoressigsäureäthylester im Verhältnis 1:1

Triphenylphosphoniumhalogenid wird durch die Natriumamid Methode zum entsprechenden Triphenylphosphin-alkyliden-phosphoran umgesetzt. Zu einer filtrierten Lösung des Ylids in Benzol fügt man unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß langsam die äquivalente Menge Trifluoressigsäure-äthylester hinzu und erhitzt. Die Reaktion kann sofort einsetzen, kann aber bei manchen Yliden mehrstündiges, beim Carbomethoxymethylen sogar 48 stündiges Erhitzen erfordern. Wenn Entfärbung eingetreten ist wird die Lösung vorsichtig eingeeengt und mit Äther versetzt. Hierbei fällt Triphenylphosphinoxid in 90 % Ausbeute aus. Nach Abtrennung des Niederschlages wird das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die Trifluor-methyl-vinyl-äther gehen als farblose Flüssigkeiten über.

4.10.1. (α Trifluormethyl, β phenyl)vinyl-äthyl-äther



Ansatz: 19,44 g (50 mMol) Triphenyl- β -benzyl-phosphonium-chlorid

7,1 g (50 mMol) Trifluoressigsäureäthylester

Reaktionsdauer: 6 Stunden

Siedepunkt $K_{p,13} = 84^\circ\text{C}$

Ausbeute: 8,4 g = 78 % d.Th.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}$ (216,21)

Ber: C 61,11 % H 5,13 %

Gef: C 61,90 % H 5,35 %

NMR Spektrum: ($-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$) Quartett bei 6,06 τ zentriert

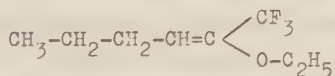
($-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$) Triplett bei 8,69 τ zentriert

($-\underline{\text{CH}}=\text{C}$) Singulett bei 3,55 τ

Phenylprotonen bei 2,4 τ und 2,66 τ

Lösungsmittel CDCl_3

4.10.2. α Trifluormethyl-penten(1)-äthyl-äther



Ansatz: 19,95 g (50 mMol) Triphenyl-n butyl-phosphoniumbromid

7,1 g (50 mMol) Trifluoressigsäureäthylester

Bei Zugabe des Trifluoressigesters zur Ylidlösung tritt sofort Entfärbung ein.

Siedepunkt $K_{p,13} = 35-6^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 5,4 g = 59,5 % d. Th.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}$ (182,19)

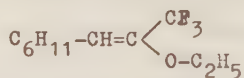
Ber: C 52,74 % H 7,19 %

Gef: C 54,61 % H 7,38 %

Die große Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Werten ist auf die außerordentlich hohe Flüchtigkeit der Substanz zurückzuführen.

NMR Spektrum: $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}<)$ Singulett bei 4,4 τ
 $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ Quartett bei 6,15 τ zentr.
 $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ Triplett bei 8,7 τ zentr.
 $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}<)$ Multiplett von
 7,59 τ - 9,26 τ
 Lösungsmittel CDCl_3

4.10.3. (α Trifluormethyl, β cyclohexyl) vinyl-äthyl-äther



Ansatz: 21,97 g (50 mMol) Triphenyl-hexahydrobenzyl-
 phosphoniumbromid

7,1 g (50 mMol) Trifluoressigsäureäthylester

Reaktionsdauer: 12 Stunden

Siedepunkt $Kp_{13} = 72^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 7,8 g = 70 % d.Th.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}$ (222,27)

Ber: C 59,44 % H 7,71 %

Gef: C 58,62 % H 7,57 %

NMR Spektrum: ($\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$) Quartett bei 6,12 τ zentriert

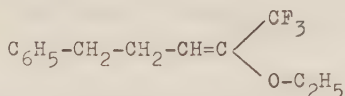
($\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$) Triplet bei 8,69 τ zentriert

($\text{C}_6\text{H}_{11}-\underline{\text{CH}}=\text{C}<$) Duplett bei 4,53 τ zentriert

($\text{C}_6\text{H}_{11}\underline{\text{CH}}=$) Multipl. von 7,9-9,2 τ

— Lösungsmittel CDCl_3

4.10.4. α -Trifluormethyl-, δ -phenylbuten(1)-äthyl-äther



Ansatz: 23,07 g (50 mMol) Triphenyl- γ -phenylpropyl-
phosphoniumbromid

7,1 g (50 mMol) Trifluoressigsäureäthylester

Reaktionsdauer: 24 Stunden

Siedepunkt $Kp_{13} = 110-111^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 8,65 g = 71 % d.Th.

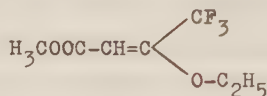
Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}$ (244,26)

Ber: C 63,92 % H 6,19 %

Gef: C 64,09 % H 6,05 %

NMR Spektrum: Phenylprotonen bei 2,75 τ Lösungsmittel CDCl₃
 (O-CH₂-CH₃) Quartett bei 6,35 τ zentriert
 (O-CH₂-CH₃) Triplett bei 8,79 τ zentriert
 (-CH₂-CH₂-CH=) Multiplett von 7,1 τ -7,8 τ
 (-CH₂-CH=C<) Triplett bei 4,32 τ zentriert

4.10.5. (α -Trifluormethyl, β -carbomethoxy)vinyl-äthyl-äther



Ansatz: 16,75 g (50 mmol) Triphenylphosphin-carbo-
 methoxymethylen
 7,1 g (50 mmol) Trifluoressigsäureäthylester

Reaktionsdauer: 48 Stunden

Siedepunkt Kp₁₃ = 45-7 $^\circ$ C

Ausbeute: 3,8 g = 41 % d.Th.

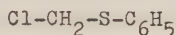
Analyse: C₇H₉F₃O₃ (198,15)

Ber: C 42,43 % H 4,58 %

Gef: C 42,89 % H 5,26 %

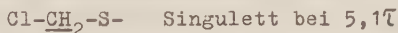
NMR Spektrum: (O-CH₂-CH₃) Triplett bei 8,63 τ zentriert
 (O-CH₂-CH₃) Quartett bei 5,68 τ zentriert
 (-COOCH₃) Singulett bei 6,3 τ
 (F₃C-C=CH-COOCH₃) Singulett bei 4,3 τ
 Lösungsmittel CDCl₃

4.11. Darstellung von Chlormethyl-phenyl-sulfid 35)



In ein Gemisch aus 27,5 g Thiophenol und 7,5 g Paraformaldehyd wird bei -15°C unter Rühren trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Temperatur darf hierbei -5°C nicht übersteigen. Nach 3 Stunden, wenn der Paraformaldehyd gelöst ist und kein Chlorwasserstoff mehr aufgenommen wird, ist die Umsetzung beendet. Nun wird CaCl_2 zugegeben und 24 Stunden stehengelassen. Das Chlormethyl-phenyl-sulfid wird in Methylenchlorid aufgenommen, nochmals getrocknet und über eine Kolonne destilliert. Bei einem Druck von 0,2 mm Hg geht Chlormethyl-phenyl-sulfid als farblose Flüssigkeit bei 62°C über.

NMR Spektrum: Phenylprotonen bei 2,73 τ



4.12. Umsetzung von Alkyliiden-triphenylphosphoranen mit Chlormethyl-phenyl-sulfid im Molverhältnis 2:1

Synthese substituierter Vinyl-phenyl-sulfide

Alkyliiden-triphenylphosphorane und α -Halogensulfide sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen. Um den völligen Ausschluß von Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit zu gewährleisten, wird bei allen Reaktionen eine Schliffapparatur verwandt, die es erlaubt Umsetzung und Absaugen sowie Reinigen des Reaktionsprodukts unter getrocknetem Stickstoff durchzuführen.

Die Alkyliiden-triphenylphosphorane werden durch Halogenwasserstoffabspaltung mittels der Natriumamid Methode aus quartären Phosphoniumsalzen hergestellt. Zur Lösung der

Phosphorylide in absolutem Benzol gibt man unter Rühren langsam das frisch destillierte Halogensulfid. Die Reaktion verläuft schwach exotherm. Die Reaktionsgeschwindigkeit und -dauer hängt von der Basenstärke des Phosphinalkylens ab. Sehr stark basische Ylide reagieren sofort, weniger stark basische erst nach dem Erwärmen. Nachdem die Reaktion beendet ist wird das bei der Umsetzung entstandene Phosphoniumsalz abfiltriert. Um das Triphenylphosphin aus der Lösung zu entfernen wird mit CH_3J versetzt und 2 Stunden erhitzt. Danach wird von dem entstandenen Triphenyl-methylphosphoniumjodid abfiltriert und das gelbe Filtrat vorsichtig eingeengt. Geringe Mengen an Triphenylphosphinoxid werden durch Zugabe von wenig kaltem Petroläther entfernt. Wahrscheinlich entstehen diese geringen Mengen Triphenylphosphinoxid durch Hydrolyse der Halogensulfide und anschließender Wittig Reaktion der entstandenen Aldehyde mit den Phosphinalkylenen. Das Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt und die Flüssigkeit zunächst am rotierenden Kugelrohr destilliert. Durch fraktionierte Destillation erhält man anschließend die substituierten Vinyl-phenylthioäther $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ und geringe Mengen Bis(phenylmercapto)methan $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{Kp}_{0,03} = 140^\circ\text{C}$

4.12.1. Propenyl(1)-phenyl-sulfid $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$

Ansatz: 37,12 g (100 mmol) Triphenyl-äthyl-phosphonium-bromid
7,93 g (50 mmol) Chlormethyl-phenyl-sulfid

Das Ylid wird in 250 ml absolutem Benzol aufgenommen, eine halbe Stunde erhitzt und filtriert. Zu dieser Lösung läßt man das Chlormethyl-phenyl-sulfid langsam zutropfen. Die Reaktion setzt sofort ein. Zur vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsgemisch erwärmt und über Nacht gerührt.

Siedepunkt $Kp_1 = 64-66^\circ\text{C}$ (Lit.⁷²⁾ $Kp_{0,5}: 48-51^\circ\text{C}$)

Ausbeute: 3,43 g = 46 % d.Th.

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}$ (150,25)

Ber: C 71,67 % H 6,77 %

Gef: C 71,94 % H 6,70 %

NMR Spektrum: Phenylprotonen bei 2,88 τ

($\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$) Multiplett von 3,73 τ -4,54 τ

($\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$) 2 Dupletts bei 8,21 τ u. 8,7 τ

zentriert zeigen cis/trans

Isomere, Lösungsmittel CCl_4

Nebenprodukt: Bis(phenylmercapto)methan $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$

Schmelzpunkt $Fp = 40^\circ\text{C}$

Ausbeute: 1,2 g

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (232,24)

Ber: C 67,19 % H 5,20 %

Gef: C 67,20 % H 5,27 %

NMR Spektrum: Phenylprotonen bei 2,96 τ

($\text{-S-CH}_2\text{-S-}$) Singulett bei 5,85 τ

Lösungsmittel: CCl_4

72) W.E.Parham, L.Christensen, S.H.Groen u.R.M.Dodson,
J.Org.Chem.29,2211 (1964)

4.12.2. Pentenyl(1)-phenyl-sulfid $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$

Ansatz: 39,94 g (100 mMol) Triphenyl-n butyl-phosphonium-bromid

7,93 g (50 mMol) Chlormethyl-phenyl-sulfid

Nach Zugabe des Chlormethyl-phenyl-sulfids zur Ylidlösung wird 24 Stunden erhitzt.

Siedepunkt $K_{p0,3} = 102-4^\circ\text{C}$

Ausbeute: 4,15 g = 47 % d.Th.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}$ (178,30)

Ber: C 74,10 % H 7,91 %

Gef: C 74,24 % H 7,48 %

NMR Spektrum: ($\underline{\text{CH}_3}-\underline{\text{CH}_2}-$) Triplett bei 9,08 τ zentriert

($\text{CH}_3-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{CH}-$) Multiplett von 7,6 τ - 8,1 τ
und 8,24 τ -8,88 τ

($-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}=\text{CH}}-$) Multiplett von 3,78 τ -4,52 τ
Phenylprotonen bei 2,85 τ

Lösungsmittel CCl_4

4.12.3. β Cyclohexyl-vinyl-phenyl-sulfid $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$

Ansatz: 43,94 g (100 mMol) Triphenyl-hexahydrobenzyl-phosphoniumbromid

7,93 g (50 mMol) Chlormethyl-phenyl-sulfid

Reaktionsdauer: 2 Stunden Erhitzen. Die Farbe bleibt dunkelbraun

Siedepunkt $Kp_{0,08} = 129-32^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 4,8 g = 44 % d.Th.

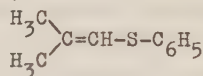
Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}$ (218,36)

Ber: C 77,01 % H 8,30 %

Gef: C 76,46 % H 7,85 %

NMR Spektrum:  $-\text{CH}=\text{CH}$) Multiplett von 7,8 τ -9,3 τ
 $\text{C}_6\text{H}_{11}-\underline{\text{CH}=\text{CH}}$ Multiplett von 3,8 τ -4,64 τ
 Phenylprotonen bei 2,88 τ
 Lösungsmittel CCl_4

4.12.4. β,β Dimethylvinyl-phenyl-sulfid



Ansatz: 38,54 g (100 mMol) Triphenyl-isopropyl-
 phosphoniumbromid

7,93 g (50 mMol) Chlormethyl-phenyl-sulfid

Beim Zutropfen des Sulfids fällt sofort ein Phosphoniumsalz aus. Die Lösung erwärmt sich dabei auf ca. 40°C . Über Nacht wird weitergerührt und leicht erwärmt; die Farbe bleibt jedoch braunrot.

Siedepunkt $Kp_{0,6} = 83-85^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 4,8 g = 59 % d.Th.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$ (164,27)

Ber: C 73,12 % H 7,36 %

Gef: C 73,14 % H 7,36 %

NMR Spektrum: Phenylprotonen bei 2,92 τ

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$ äußerst fein aufgespaltenes
Singulett bei 8,2 τ (Allylkopplung)

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\underline{\text{CH}}-$ Heptett bei 4,2 τ (Allylkopplung)

Lösungsmittel CCl_4

4.13. Darstellung der Vergleichssubstanz $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$

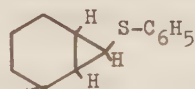
durch Wittig Reaktion.

Aus 4,2 g Phenylmercaptomethyl-triphenylphosphonium-chlorid wird nach der Natriumamid Methode das Triphenylphosphin-mercaptophenyl-methylen dargestellt. Zu der filtrierten Lösung dieses Ylids in Benzol gibt man unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß 0,66 g frisch destillierten Acetaldehyd und erhitzt einige Stunden. Nach vorsichtigem Einengen der benzolischen Lösung wird mit Petroläther versetzt, wobei $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ausfällt. Die Abtrennung des Niederschlages und nachfolgende fraktionierte Destillation ergeben n Propenyl-phenylsulfid.

Siedepunkt $\text{Kp}_1 = 64-66^\circ\text{C}$

4.14. 7-Phenylmercapto-norcaran

39)



Das aus 3,99 g (0,1 g Atom) Kalium bereitete Kalium tert. butylat wird in 100 cm^3 (1 Mol) Cyclohexen suspendiert. Innerhalb von 2,5 Stunden läßt man zu dieser Suspension 15,9 g (0,1 Mol) Chlormethyl-phenyl-sulfid in 50 cm^3 absolutem Äther zutropfen. Die Mischung erwärmt sich auf ca. 40°C und wird gelbbraun. Danach setzt man 50 cm^3 2 n NaOH und 100 cm^3 Äther zu und schüttelt gut durch. Die ätherischen Auszüge werden mehrmals mit Wasser gewaschen,

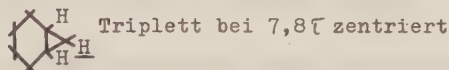
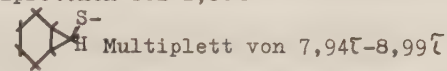
über MgSO_4 getrocknet und über eine Kolonne destilliert.
Der Siedepunkt des 7-Phenylmercaptanoncarans liegt bei
0,05 Torr bei 100–102°C

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{S}$ (194,27)

Ber: C 76,36 % H 7,90 %

Gef: C 76,17 % H 7,97 %

NMR Spektrum: Phenylprotonen bei 2,86τ



Lösungsmittel CCl_4

4.15. Reaktion von Äthyliden-triphenylphosphan mit Chlormethyl-phenyl-sulfid in Gegenwart von Cyclohexen

Ansatz: 37,12 g (100 mMol) Äthyl-triphenylphosphonium-
bromid

7,92 g (50 mMol) Chlormethyl-phenyl-sulfid
100 cm³ Cyclohexen

100 mMol der Lösung von Triphenylphosphinäthylen in 250 ml
absolutem Benzol werden langsam zu einer Lösung von 50 mMol
Chlormethyl-phenyl-sulfid und 100 cm³ Cyclohexen getropft.
Die Reaktion setzt sofort ein. Zur vollständigen Umsetzung
wird weitere 12 Stunden leicht erwärmt.

Aufarbeitung analog 4.12.

Nach der Destillation am Kugelrohr wird die Flüssigkeit
gaschromatographisch untersucht. (1m Säule, Füllung: 5 %

Silicongummi SE 30 auf Chromosorb W, Temperatur 170°C, Trägergas N₂). Dabei ergeben sich $\approx 10\%$ 7-Phenylmercaptan neben Propenyl-phenyl-sulfid.

7-Phenylmercaptan wird gleichzeitig nach 4.14. dargestellt. Beide Substanzen stimmen in den physikalischen Eigenschaften sowie im spektroskopischen und gaschromatographischen Verhalten völlig überein.

4.16. Radioaktive Versuche

4.16.1. Darstellung von ^{14}C markiertem Chlormethyl-phenyl-sulfid $\text{Cl}-^{14}\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$

In ein Gemisch aus 2,75 g Thiophenol und 0,75 g ^{14}C Paraformaldehyd wird bei -15°C Chlorwasserstoff eingeleitet. Wenn kein HCl mehr aufgenommen wird gibt man CaCl_2 hinzu und läßt das Ganze 12 Stunden stehen. Die Destillation der Flüssigkeit bei 62°C und 0,2 mm Hg ergibt 0,9 g ^{14}C markiertes Chlormethyl-phenyl-sulfid.

4.16.2. Umsetzung des ^{14}C markierten Chlormethyl-phenyl-sulfids mit Triphenylphosphin-äthylen im Molverhältnis 1:2.

Aus 2,34 g (6,3 mmol) Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid wird nach der Natriumamid Methode das Äthylen-triphenylphosphoran dargestellt. Zu einer filtrierten Lösung des Ylids in 30 ml absolutem Benzol gibt man unter Rühren und leichtem Erwärmen 0,5 g (3,15 mmol) ^{14}C markiertes Chlormethyl-phenyl-sulfid. Die Reaktion setzt sofort ein. Nachdem 1 Stunde erhitzt wird kann der Niederschlag abfiltriert werden. Die gelbe Lösung wird analog 4.12. aufgearbeitet. Das abfiltrierte Phosphoniumsalz wird 2 Mal

aus Methylenchlorid/Essigester umgefällt und bei 50 °C über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0,95 g

Der eingesetzte ^{14}C Chlormethyl-phenyl-thioäther zeigte $25,8 \cdot 10^{12}$ Impulse pro Minute und mMol. Das erhaltene Phosphoniumsalz besaß eine Aktivität von $1,016 \cdot 10^{12}$ Zerfällen pro Minute und mMol. Damit war bewiesen, daß eine geringe Menge (=4 %) Vinyl-triphenylphosphoniumchlorid im Äthyl-triphenylphosphoniumchlorid zugegen war.

4.17. Die IR Spektren wurden bei Flüssigkeiten als Substanzfilm, bei Feststoffen in KBr bzw. CCl_4 mit den Spektralphotometern der Fa. Beckmann, Modell IR 5A und IR 7 aufgenommen.

Für die NMR Spektren wurden Geräte der Fa. Japan Elektron Optics Laboratory benutzt. Die Protonenresonanz wurde bei 60 Mc und 100 Mc durchgeführt.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen standen ein Aerograph 1525 und ein Autoprep A 700 der Fa. Wilkens zur Verfügung.

Die Aktivitäten der radioaktiven Substanzen wurden mit einem Flüssigkeitsszintillationszähler spectro/matic der Fa. Tracerlab gemessen.

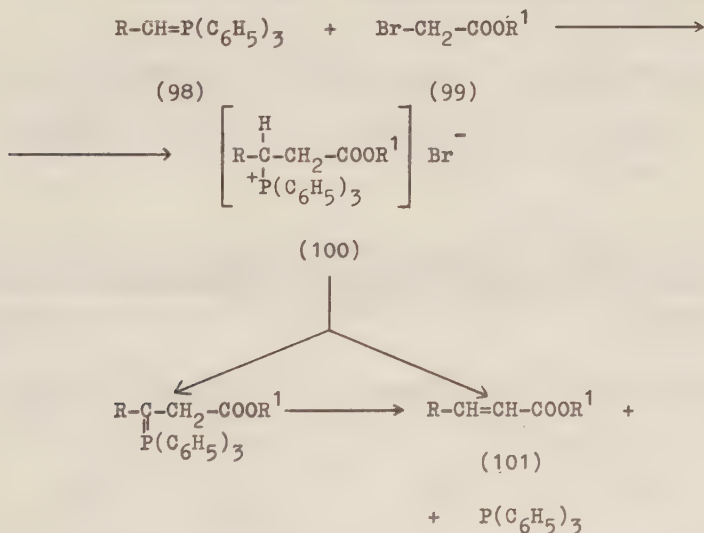
An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich waren.

Die C,H Analysen führte Frau Brotanek am hiesigen Institut aus. Die IR Spektren wurden von Fräulein Schmidt gemessen. Herr Dipl. Chemiker Dr. Geibel und Frau Nuding nahmen die NMR Spektren auf.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit Halogencarbonsäureestern das Halogenatom von entscheidender Bedeutung ist. Je nach der Beschaffenheit dieses Atoms bilden sich verschiedene Endprodukte.

1) Bei Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen (98) mit Brom bzw. Jodcarbonsäureestern (99) im Verhältnis 2:1 entstehen primär Phosphoniumsalze (100). Durch Umylidierung, anschließender intermolekularer Protonenwanderung und Hofmann Abbau oder durch direkte β Eliminierung ergeben sich hieraus α, β ungesättigte Carbonsäureester (101).



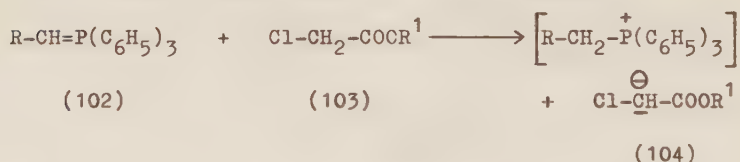
2) Mit Hilfe von Deuteriummarkierung, Kernresonanz, Infrarot und Massenspektroskopie wurde geklärt in welchem Verhältnis die α und β Eliminierung bei obiger Reaktion ver-

läuft. Die Versuche zeigten ein geringes Überwiegen der β Eliminierung gegenüber der α Eliminierung.

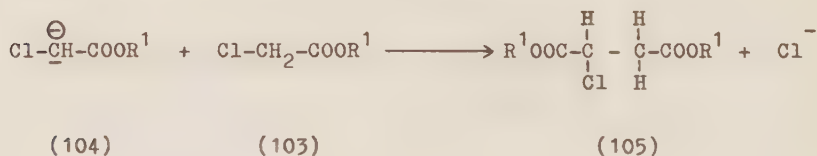
3) Schließlich wurde die stereochemische Seite der Reaktion betrachtet. Die Umsetzungen der Phosphinalkylene mit Brom bzw. Jodcarbonsäureestern führten zu Gemischen aus cis und trans Carbonsäureestern. Die Versuche zeigten, daß das Verhältnis der entstandenen cis/trans Isomeren von den Resten R der eingesetzten Phosphinalkylene $R-CH=P(C_6H_5)_3$ abhängig ist. Mit zunehmender Größe des Substituenten R am α Kohlenstoffatom nahm der Anteil an cis Carbonsäureestern ab.

4) Die Umsetzungen äquimolekularer Mengen an Triphenylphosphinalkylenen und Chloressigsäureestern in n Pentan führten zu Cyclopropan^{1,2,3}, tricarbonsäuretrialkylestern.

Im Primärschritt der Reaktion eliminiert zunächst das Ylid (102) aus dem Chloressigester (103) ein Proton.

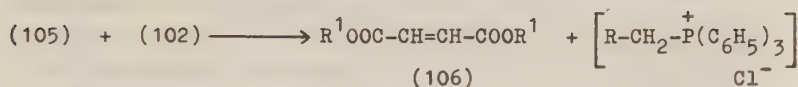


Das entstandene Carbanion (104) reagiert mit einem zweiten Molekül Chloressigester (103) zu Chlorbernsteinsäureester (105).

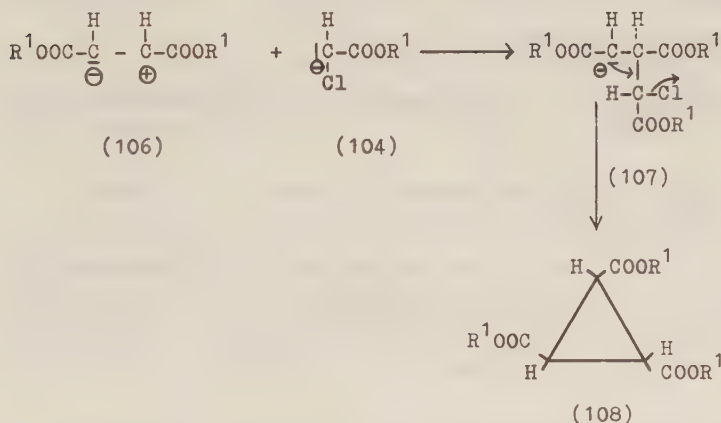


Unter der Einwirkung des Phosphinalkylens (102) wird aus der aktiven Methylengruppe des Chlorbernsteinsäureesters (105) ein Proton eliminiert. Die nachfolgende Abspaltung

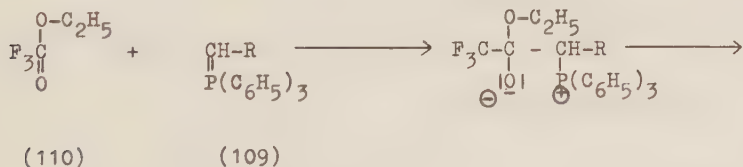
eines Cl^- Anions ergibt Fumarsäurediester (106).



(106) reagiert mit einem Carbanion (104) unter Bildung eines Zwischenprodukts (107) zu Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuretrialkylester (108).

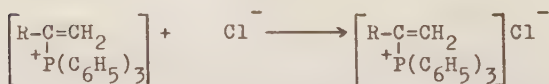
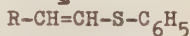
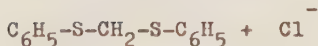
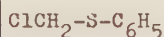
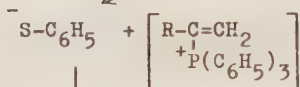
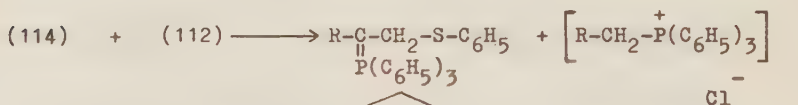
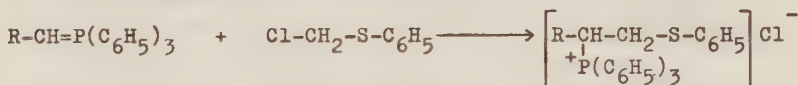


5) Äquimolekulare Mengen an Triphenylphosphinalkylenen und Trifluoressigestern (110) ergeben Trifluormethyl-vinyl-äther (111).



6) Die Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Halogenthioäthern im Molverhältnis 2:1 ergaben ein neues Darstellungsverfahren von α,β ungesättigten Thioäthern. Analog 1 entstehen durch Umylidierung und Hofmann Abbau nach Mechanismus A α,β ungesättigte Sulfide. Als Nebenprodukt tritt in allen Fällen Bis(mercaptophenyl)methan auf. Der Mechanismus der verschiedenen Reaktionen wurde diskutiert und mit ^{14}C markierten Verbindungen bewiesen, wobei sich folgendes Bild ergab.

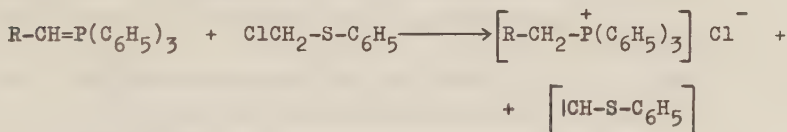
Reaktionsmechanismus A



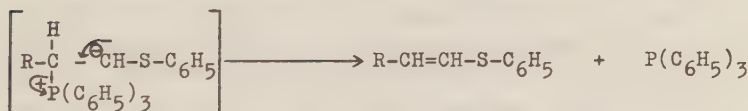
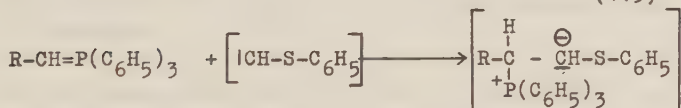
Es zeigte sich weiter, daß daneben noch ein "Carbenmechanismus" abläuft.

Reaktionsmechanismus B

Aus dem Phosphinalkylen $R-CH=P(C_6H_5)_3$ und Chlormethylphenyl-sulfid $ClCH_2-S-C_6H_5$ entsteht zunächst das Phenylmercaptocarben (115). Dies lagert sich sofort an die aktivierte C-P Bindung eines zweiten Moleküls des Ausgangsylids. Durch Elektronenverschiebung unter gleichzeitigem Austritt der Triphenylphosphingruppe bildet sich der α,β ungesättigte Thioäther (116)

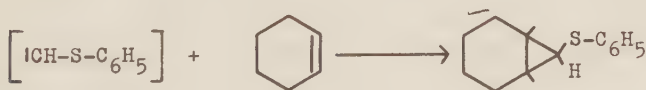


(115)



(116)

Der Nachweis des Carbens $ICH-S-C_6H_5$ gelang durch eine Abfangreaktion mit Cyclohexen, wobei 7 Phenylmercaptanoncaran (117) entstand.



(117)

Lebenslauf

Horst Dornauer

geboren am 15. September 1941 in Nürnberg als Sohn des Kaufmanns Fritz Dornauer und seiner Ehefrau.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1951 in die Oberrealschule an der Wölkernstraße in Nürnberg ein. 1960 verließ ich diese Schule, nachdem sie in Martin-Behaim Oberrealschule umbenannt wurde, mit dem Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung (Juni 1963) und die Diplomchemiker-Hauptprüfung (Mai 1965). Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann führte ich von Juni 1965 bis Februar 1966 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hög

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
